# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C^ie^,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

163000-63

Imprimé en France.

# COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

# DES SÉANCES

# DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

## TOME DEUX CENT CINQUANTE-SIXIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1963.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & C[ie], ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1963

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MARS 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

## PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Henri Villat** signale la présence de M. **John Carstoiu**, Docteur ès sciences, Président de la Société « Science for industry », à Brookline, Massachusetts. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance ([1]).

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la Chaire de géologie vacante au Muséum national d'histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Géologie.)

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Solomon Lefschetz** adresse en hommage à l'Académie la seconde édition de son Ouvrage : *Differential equations : geometric theory.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Leprince-Ringuet** :

Georges-Albert Boutry. *Physique appliquée aux industries du vide et de l'électronique.* Tome I. *Technique du vide. L'électron libre. L'électron producteur de lumière.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Marcel Florkin. 1° *L'évolution biochimique et la radiation physiologique des systèmes biochimiques chez les animaux*; 2° *La régulation isosmotique intracellulaire chez les invertébrés marins euryhalins.*

2° Ch. Grégoire et Cl. Monty. *Observations au microscope électronique sur le calcaire à pâte fine entrant dans la constitution de structures stromatolithiques du Viséen moyen de la Belgique.*

3° Charles Jeuniaux. *Digestion de la chitine chez les Actiniaires (Cœlentérés Anthozoaires).*

4° *Die Flimmerbewegung bei Wirbeltieren und der Feinbau des Flimmerepithels in den Arbeiten von G. G. Valentin* (1810-1883) *aus den Jahren* 1834-1842, von E.-R. MÜLLENER.

5° *Die Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen im Echo der Fachpresse.*

6° Secretaria de Marina (Buenos Aires). Servicio de hidrografia naval. *La forma de los clastos*, por NICOLAS KONZEWITSCH.

7° Académie des sciences du Kazakstan. ALEKSEÏ KONSTANTINOVITCH ZAMARENOV. *Verkhniï paleozoï Aktioubinskogo Priouralʼja* (*Paléozoïque supérieur d'Aktioubinsk, près de l'Oural*).

8° Id. KATIA SADRETDINOVNA GAZIZOVA. *Osnovnye tcherty geologii i mineralogii Goulʼchadskogo mestorojdenija* (*Tsentralʼnyï Kazakhstan*) (*Traits principaux de la géologie et de la minéralogie dans le gisement de Goulʼchad*).

9° The University of the State of New York. The State education department. State museum and science service. Geological survey (Albany) *Map and chart series* n° 5. *Geologic map of New York*, 1961.

10° Cuadernos de historia de la salud publica (Cuba). 19 : *Cincuentenario de la muerte del Dr. Joaquin Albarran*; 20 : *Finlay : polemica permanente*, por CESAR RODRIGUEZ EXPOSITO.

## COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **ARNAUD DENJOY**, **FRANCIS PERRIN**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **GEORGES CHAMPETIER**, **HENRI BÉNARD**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **ANTOINE LACASSAGNE**, **PIERRE LÉPINE**, pour la Division des Académiciens libres, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera la liste des candidats à la place d'Académicien libre vacante par le mort de M. *Armand de Gramont.*

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

L. B.

(1) Séance du 14 janvier 1963.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le déterminisme de la prolifération des cellules végétales cultivées* in vitro : *remarques sur l'interaction auxine-cinétine.* Note (*) de M. **Roger Gautheret.**

Les cellules de Chou-rave qui s'accroissent spontanément sous l'action de l'auxine qu'elles renferment se multiplient si on les place dans un milieu contenant de la cinétine. Ceci est un nouvel exemple de la nécessité d'associer cinétine et auxine pour obtenir la prolifération des cellules végétales.

Il y a 21 ans (1), nous avons montré que les tissus de Topinambour ne peuvent proliférer *in vitro* que si le milieu nutritif contient une auxine, par exemple de l'acide indolacétique. Une dose très faible, de l'ordre de $10^{-9}$ à $10^{-8}$ suffit à provoquer une prolifération intense et illimitée alors que dans un milieu dépourvu d'auxine on n'observe aucune multiplication des cellules. Ceci n'est pas général car certains tissus, tels que ceux de Carotte, de Chicorée ou de Ronce prolifèrent fort bien sans auxine; mais notre élève, Mlle Kulescha (2), a constaté que les tissus capables de proliférer sans auxine sont autotrophes à l'égard de cette substance, c'est-à-dire qu'ils en élaborent eux-mêmes. A la suite de ces résultats nous pouvions considérer les auxines comme des facteurs essentiels de la multiplication des cellules végétales.

Certains tissus se comportent cependant de manière inattendue. C'est ainsi que, sous l'influence d'auxine, les tissus de Tabac produisent surtout des cellules géantes (3). On devait donc penser que le déterminisme de la multiplication cellulaire ne devait pas être le même pour toutes les espèces. Or, en 1955, un groupe de chercheurs (4) travaillant sous la direction de Skoog découvrit, dans les produits de dégradation d'un acide désoxyribonucléique, une purine, la cinétine qui, associée à l'acide indolacétique, provoquait la multiplication des cellules de Tabac exactement comme l'acide indolacétique utilisé seul déterminait celle des cellules de Topinambour. Skoog estima que l'auxine provoquait l'élongation des cellules et la cinétine leur cloisonnement.

Par la suite, Nitsch et Mme Nitsch (5) constatèrent que les tissus de Topinambour renferment un cofacteur de division dont l'activité est apparentée à celle de la cinétine, établissant ainsi que la théorie de Skoog pouvait s'appliquer à ce matériel.

Mais il restait ~~encore à~~ expliquer le comportement des tissus de Chou-rave (6) que nous avions étudié en 1939. Ces tissus s'accroissent très

rapidement lorsqu'on les cultive *in vitro* par suite d'une élongation considérable de leurs cellules, élongation qui n'est accompagnée d'aucun processus de cloisonnement (*fig.* 1). Ce phénomène se produit même si le milieu est dépourvu d'auxine et il a pu être expliqué par le fait que le Chou-rave contient une quantité d'auxine considérable de l'ordre de $10^{-5}$ à $10^{-3}$ ainsi que cela a été constaté par Lefèvre (7) pour divers choux, puis par nous-même pour le Chou-rave (résultats inédits).

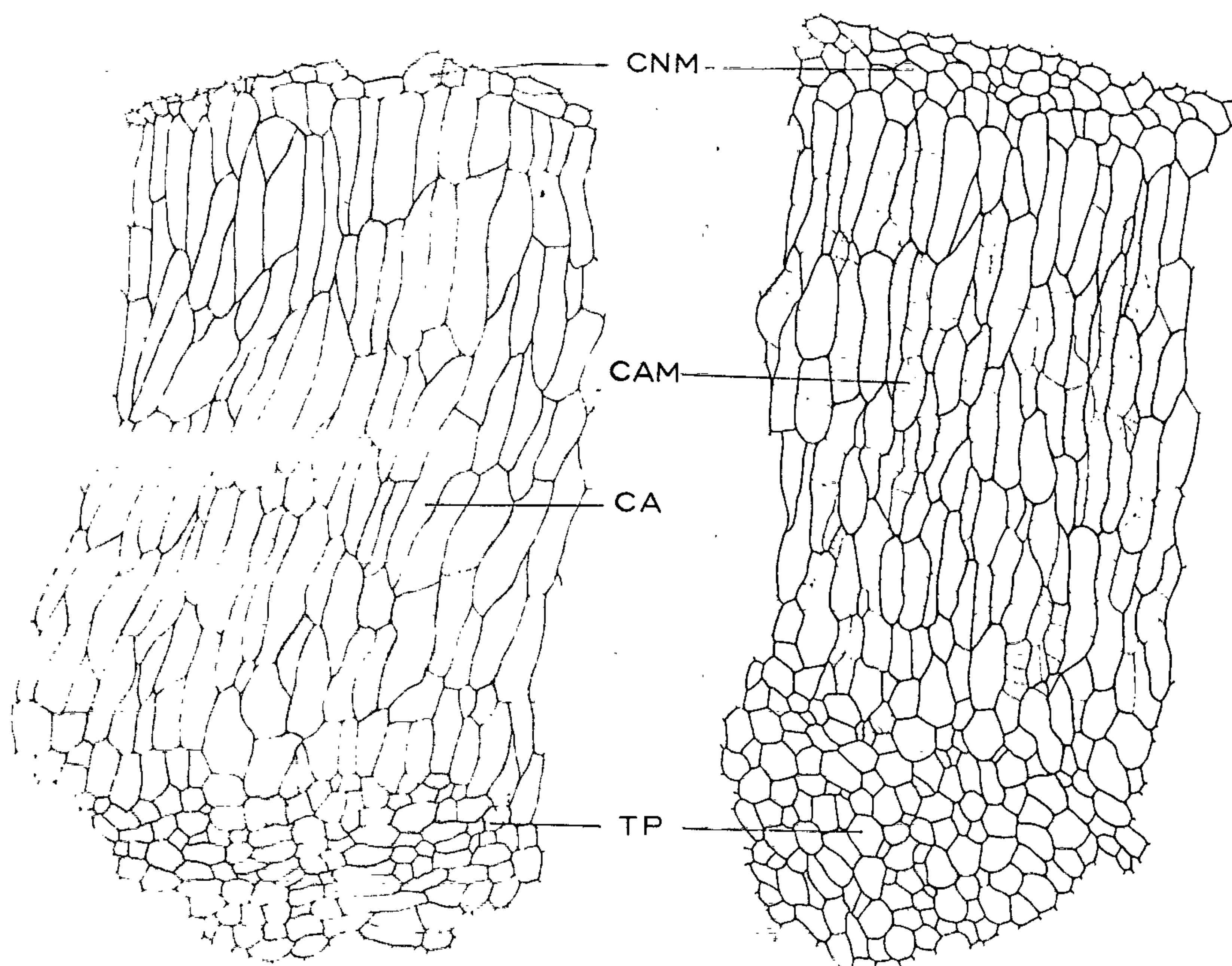



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe pratiquée dans un fragment de Chou-rave ayant été cultivé pendant 7 jours dans un milieu dépourvu de substance stimulante.
Les cellules de la périphérie de l'explantat se sont accrues considérablement sous l'influence de l'auxine contenue dans celui-ci.
C. A., cellule accrue; T. P., tissu préexistant; C. N. M., cellule non modifiée.

Fig. 2. — Coupe pratiquée dans un fragment de Chou-rave ayant été cultivé pendant 7 jours dans un milieu contenant $10^{-5}$ de cinétine.
Les cellules de la périphérie se sont accrues et recloisonnées.
C. A. M., cellule accrue et multipliée; T. P., tissu préexistant;
C. N. M., cellule non modifiée.

Si la théorie de Skoog peut être généralisée au cas des cellules de Chou-rave, celles-ci devraient proliférer dans un milieu ne renfermant comme substance stimulante que de la cinétine. Nous avons entrepris une expérience de ce genre en cultivant des fragments de Chou-rave dans des

milieux contenant $10^{-7}$ à $10^{-4}$ de cinétine. Nous avons constaté que, jusqu'à $10^{-7}$, la cinétine est inactive et que les cellules des régions périphériques des explantats s'accroissent considérablement comme dans le cas des témoins (*fig.* 1). A la concentration de $10^{-6}$, la cinétine provoque un recloisonnement des cellules en voie de croissance et l'intensité de ce recloisonnement atteint une valeur maximale pour $10^{-5}$ (*fig.* 2).

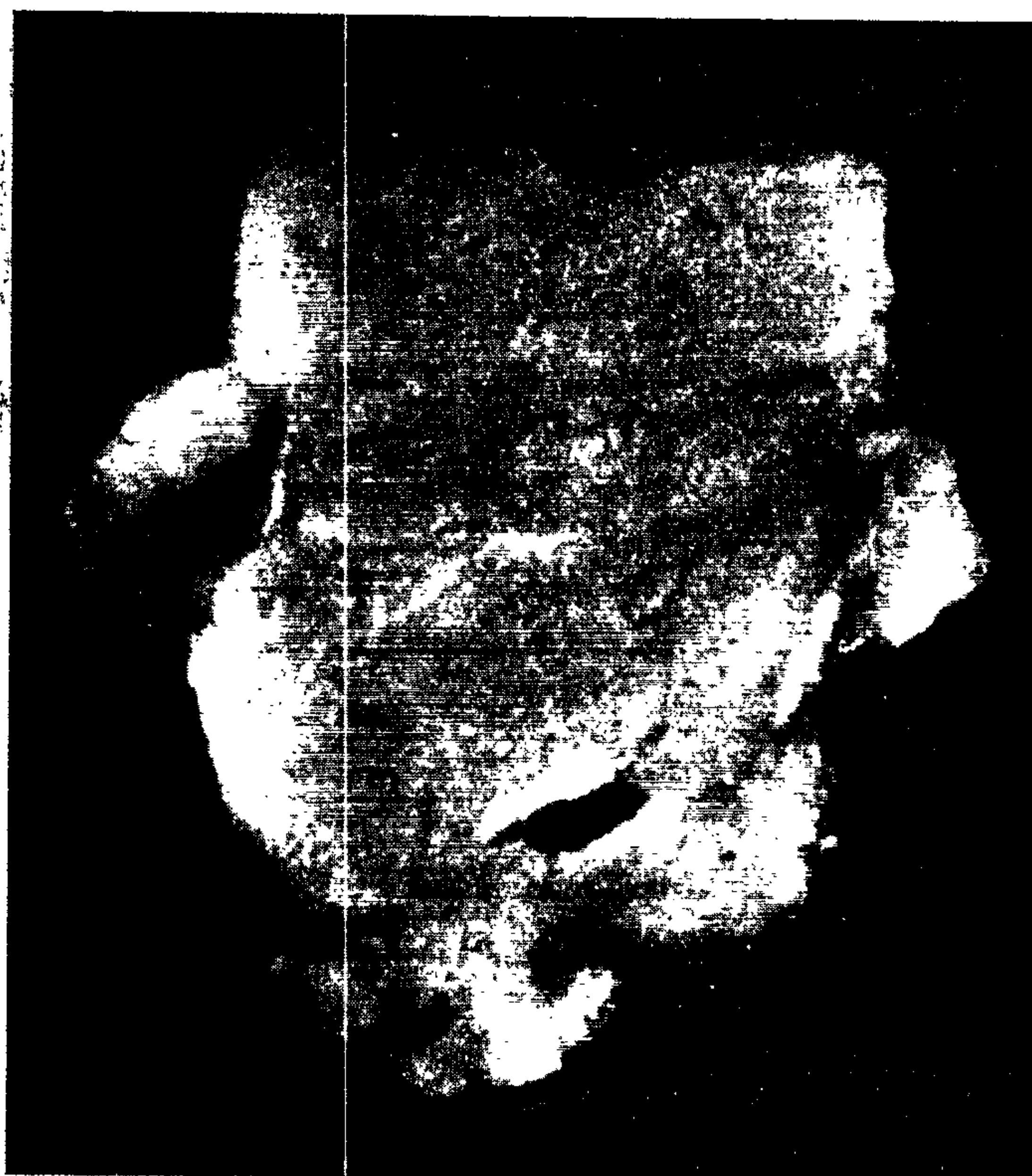


Fig. 3. — Section d'un fragment de Chou-rave ayant été cultivé pendant 18 jours dans un milieu contenant $10^{-7}$ de 2.4-D et $10^{-5}$ de cinétine. L'explantat a proliféré pour donner des protubérances localisées surtout au niveau du milieu de culture.

Ces résultats confirmaient donc la théorie de Skoog; dans le cas présent, la multiplication des cellules s'opérerait sous l'effet de l'auxine endogène et de la cinétine exogène.

Nous avons cru qu'il serait intéressant d'associer la cinétine à une auxine très puissante comme l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D) pensant que celui-ci pourrait provoquer des processus différents de ceux déterminés par l'auxine interne qui n'est autre que de l'acide indolacétique (résultats inédits). A faible dose ($10^{-7}$), le 2.4-D associé à la cinétine ($10^{-5}$) a déterminé la formation de protubérances localisées dans la région des explantats située à la surface du milieu nutritif (*fig.* 3). Ces protubérances

étaient faites d'un tissu compact dont les cellules avaient proliféré d'une manière anarchique pour donner une sorte de parenchyme au sein duquel s'étaient différenciées des formations libéro-ligneuses.

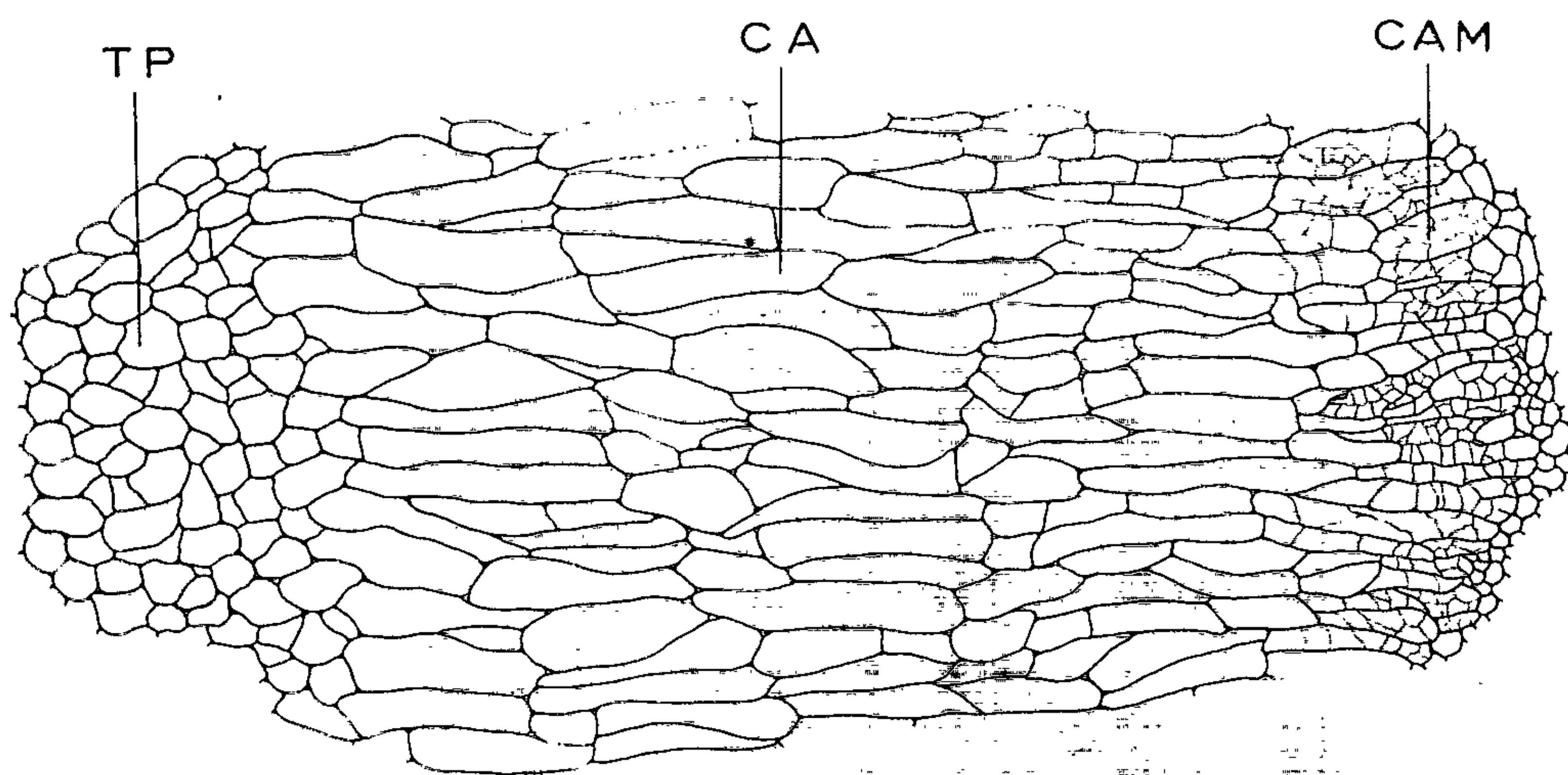



Fig. 4. — Coupe pratiquée dans un fragment de Chou-rave ayant été cultivé pendant 17 jours dans un milieu contenant $3.10^{-6}$ de 2.4-D et $10^{-5}$ de cinétine.
Les cellules internes se sont accrues et les cellules superficielles recloisonnées.
C. A. M., cellule accrue et multipliée; C. A., cellule accrue;
T. P., tissu préexistant.

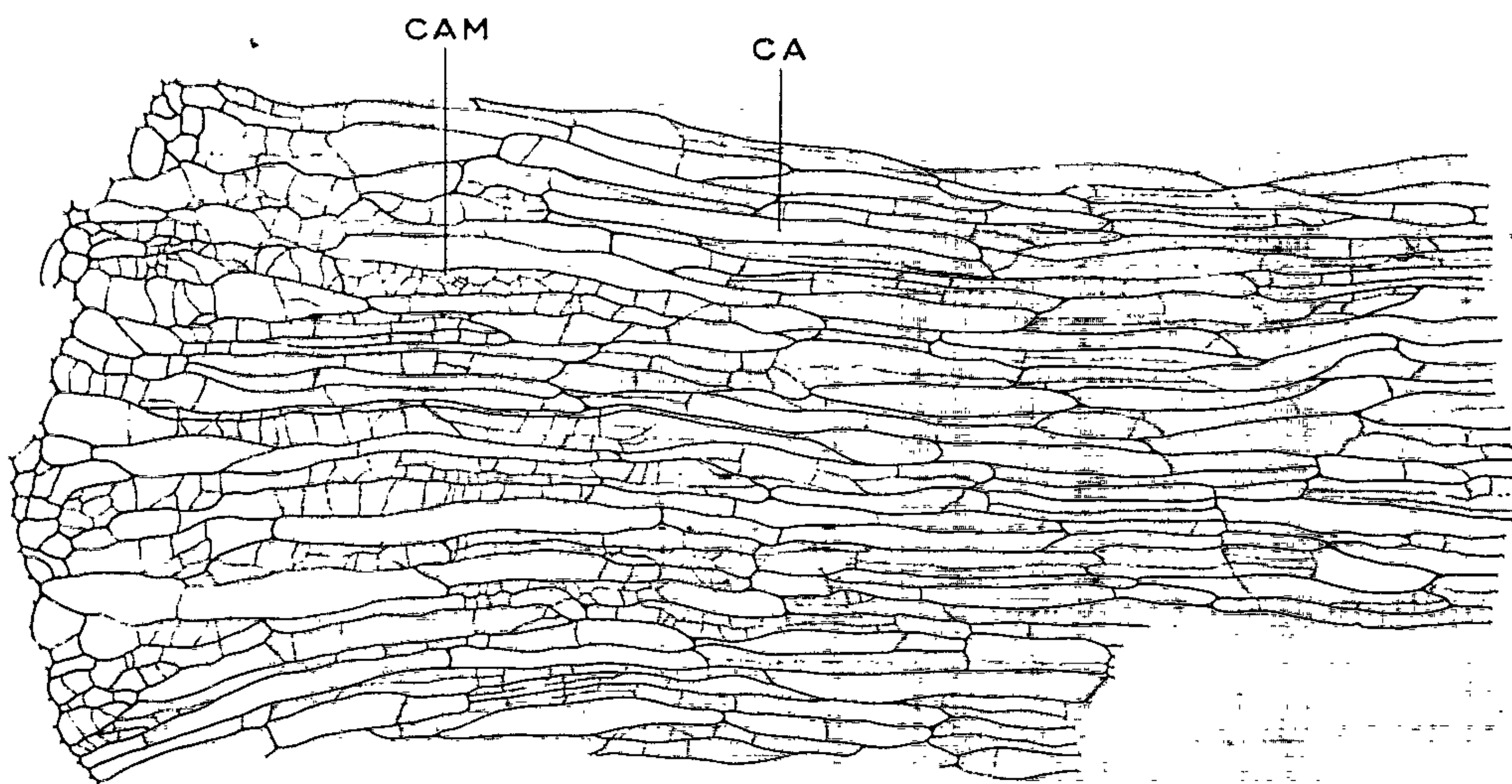



Fig. 5. — Coupe pratiquée dans un fragment de Chou-rave ayant été cultivé pendant 7 jours dans un milieu contenant $10^{-6}$ de 2.4-D et $3.10^{-5}$ de cinétine.
Les cellules périphériques se sont accrues et certaines d'entre elles se sont en outre recloisonnées.
C. A., cellule accrue; C. A. M., cellule accrue et multipliée.

En augmentant la dose de 2.4-D (par exemple en utilisant $3.10^{-6}$ de 2.4-D associé à $10^{-5}$ de cinétine), on observait une certaine dissociation des processus d'élongation et de recloisonnement; les cellules périphériques se multipliaient d'une manière anarchique, tandis que celles des régions profondes manifestaient surtout un phénomène de croissance (*fig.* 4). Tout se passait comme si le 2.4-D avait pénétré davantage dans les tissus que la cinétine.

Si, enfin, on utilisait une plus faible dose de 2.4-D, par exemple $10^{-6}$ associée à une dose plus forte de cinétine (par exemple $3.10^{-5}$), on constatait que les cellules réagissaient de façon irrégulière; certaines s'allongeaient, tandis que d'autres subissaient à la fois une élongation et un recloisonnement (*fig.* 5).

Nous avons enfin réalisé quelques essais avec de l'acide gibbérellique qui, on le sait, provoque surtout la croissance des cellules et, dans certains cas, leur lignification ([8]).

Dans le cas des tissus de Chou-rave, l'acide gibbérellique n'a exercé aucune action sur l'élongation des cellules, mais il a provoqué leur lignification à partir d'une dose de l'ordre de $10^{-7}$. Cette lignification était favorisée par la présence de 2.4-D à la dose de $10^{-7}$ ou $3.10^{-7}$.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) R. J. GAUTHERET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13.

(2) Z. KULESCHA, *Thèse*, Paris, 1951, 114 pages et *Rev. Gén. Bot.*, 59, 1952, p. 93-111, 127-157, 195-208 et 241-264.

(3) G. MOREL, *Thèse*, Paris, 1948, 112 pages et *Ann. Épiphyt.*, nouv. série, 14, p. 123.

(4) C. MILLER, F. SKOOG, M. H. VON SALTZA et F. M. STRONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1392.

(5) C. et J. P. NITSCH, *Ann. Phys. Vég.*, 4, 1960, p. 261.

(6) R. J. GAUTHERET, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 244.

(7) J. LEFÈVRE, *Ann. Inst. Agron.*, 31, 1939, p. 1.

(8) R. J. GAUTHERET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1381.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Le mot* herba *dans la langue latine avant Pline l'Ancien.* Note (*) de M^lle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

D'origine inconnue dans la langue latine, *herba*, qui va être pendant 16 siècles un terme botanique essentiel, prend une valeur sémantique très large, enrichie des sens propres aux agronomes et dont témoigne l'œuvre de Virgile. L'opposition *herba-arbor*, de sens commun, est enregistrée par Cicéron et par Lucrèce.

Le mot *herba* a joué un rôle important dans l'histoire de la botanique d'expression latine. Il a fourni longtemps l'une des bases des premières classifications végétales, peu à peu perfectionnées depuis la Renaissance et qui ont trouvé leur épanouissement vers 1700 dans le système de Tournefort. Mais avant qu'il n'ait une signification botanique précise, *herba* appartenait à la langue courante et par elle il participait au classement des idées que permet le langage. Il se trouvait mêlé à bien des activités humaines : deux au moins, l'agronomie et la médecine, contruisaient lentement les premières formes de la science. Il est donc intéressant de voir ce que comportait déjà de savoir précis l'emploi du mot *herba* au moment où Pline l'Ancien allait enregistrer la pensée scientifique romaine et de retracer l'histoire sémantique du mot.

*Herba* est un mot d'origine inconnue. Littré [1] qui détermine l'extension de cette forme aux langues romanes et à leurs dialectes, pense comparer « *herba* au grec φέρβειν, paître, répondant au sanscrit *bharv* qui se trouve dans le véda *bharvati*, il mange, et dans l'expression *sûbharvas gâvas*, εὔφορβοι βόες, bœufs bien nourris ». Mais aujourd'hui Ernout et Meillet [2] sont beaucoup plus réservés : « Ancien, usuel, Panroman.... Aucun rapprochement connu. Sans doute survivance d'un mot rural prélatin ».

*Herba* n'apparaît dans aucun des textes épigraphiques archaïques étudiés. Les Frères Arvales, voués au culte de la terre nourricière, ne pouvaient manquer de l'utiliser au cours des trois jours de cérémonie qui se déroulaient en mai en l'honneur de la déesse Dia. Il ne nous reste [3], sous le nom de *Carmen Fratrum Arvalium*, « chant des Frères Arvales », que l'hymne de six vers, trois fois répétés, qui fut transcrit seulement en 218 après J. C. *Herba* n'y figure pas; on peut au plus signaler l'identité de succession des lettres ERB dans le corps du mot *herba* et dans le toujours énigmatique BERBER du troisième vers, mot formé sans doute par gémination, comme MARMAR ou MARMOR, pour Mars, dans les vers 2 et 5.

1. Époque rébuplicaine. — C'est à peu près simultanément chez Ennius, Plaute et Caton que nous rencontrons *herba.*

*a. Ennius.* — Dans les *Scenica*, une suite de cinq vers placés dans la bouche de Minerve ([4]) se termine par *herbis prata conuestirier*, « les prés se vêtir d'herbes ». C'est la huitième d'une série d'expressions qui traduisent toutes l'éclosion du printemps. Mais cette pensée, synthétique, qui unit le ciel, les arbres, les vignes, les rameaux courbés du poids des baies, les moissons, les fleurs, les fontaines, les herbes, n'est pas celle d'une très jeune littérature. D'après Ernout ([4]), Ennius l'emprunte à la Grèce, imitant les paroles de l'Athéna des Euménides d'Eschyle.

*b. Plaute.* — Dans le *Pseudolus* (191 avant J. C.) en quelques vers (3, 2, 23) qui sont les propos d'un cuisinier, *herba* est utilisé 5 fois avec trois sens différents : ce que paît le bœuf; les herbes culinaires (coriandre, fenouil, ail) et le sens général,plante herbacée.

*c. Caton.* — *Herba* apparaît 17 fois dans le *De Agri Cultura* ([5]), 9 fois au singulier, 7 fois au pluriel. Caton ne fait pas une différence importante entre ces deux emplois; il écrit également : *herba nascitur* (198) et *herbæ nascuntur* (91), « l'herbe naît, les herbes naissent », avec un sens aussi indéterminé; *malæ herbæ* (50), une fois employé, est évidemment nos « mauvaises herbes ». Il est question 4 fois d'arracher l'herbe ou les herbes. L'utilisation de *fœnum*, « foin », *pabulum*, « paturage », *pasci*, « paître », évite souvent le recours à *herba*; une fois seulement on voit les bœufs de labour, qu'il ne faut pas en cette saison laisser paître, *sectari herbam* (54), « rechercher l'herbe », fait qu'on empêchera par une muselière. A noter 2 fois l'emploi de *herba*, sing. suivi d'un nom de plante médicinale; mais ce sont deux adjectifs en épithète à *herba* : *mercurialis* (158) et *sabina* (70), alors que par exemple *menta* (119) ou *scamonium* (157), qui sont substantifs, ne sont pas précédés de *herba*. Il est intéressant de rapprocher du texte latin une traduction en langue anglaise comme celle de Hooper et Ash ([6]), car les deux mots *grass* « herbe » et *weed* « mauvaise herbe », offrent une discrimination précise de deux sens : dans la traduction, *grass* est utilisé 3 fois, *weed* 10 fois, 1 au singulier, 9 au pluriel. Les herbes médicinales sont traduites *mercury plant* et *sabine herb*. Le mot *herba* auquel correspondent ainsi quatre mots anglais différents, présente donc déjà chez Caton une indiscutable richesse de sens, avec dominance nette du sens : mauvaise herbe. Il faut remarquer encore que dans cet Ouvrage assez long où *arbor*, l'arbre, est écrit environ 30 fois, il ne se rencontre jamais dans une même phrase avec *herba*, une seule fois dans un même paragraphe, séparé par 13 lignes, tant est analytique la pensée de Caton, tournée uniquement vers la pratique de l'agriculture.

2. Époque cicéronienne. — *a. Cicéron.* — Le mot a gagné en richesse sémantique. Surtout, chez Cicéron comme chez Lucrèce, s'est développé l'esprit de synthèse. Les deux notions d'herbe et d'arbre, nées indépen-

damment l'une de l'autre, sont maintenant rapprochées par la pensée. Cicéron écrit : *terra uestita floribus, herbis, arboribus, frugibus,* affirmant la subdivision du manteau végétal en fleurs, herbes, arbres, céréales (*Nat. Deor.*, 2, 98). Mais il utilise aussi des sens plus communs : *abjicere se in herba,* « se jeter dans l'herbe » (*de Orat.*, 1, 28), *corona ex asperis herbis et agrestibus,* « une couronne de plantes âpres et sauvages », *condire herbas,* « accommoder des herbes » (*Fam.*, 7, 6, 22).

*b. Lucrèce.* — Plus scientifique, il élimine *flores* de la série des types végétaux (*De. Rer. Nat.*, 1, 889) : *Herbarum genera et fruges frondesque* « les espèces d'herbes et les céréales et les frondaisons », et l'ordre est évidemment plus logique.

Au livre V, qui trace le tableau de la naissance du monde, il met en place les herbes, puis les arbres : *Principio genus herbarum uiridemque nitorem Terra dedit...,* « la terre produisit d'abord le type des herbes et leur éclat verdoyant... » (V, 780). *Arboribusque datumst uariis exinde per auras Crescendi magnum... certamen...,* « puis aux arbres variés fut offerte la grande concurrence de croître à travers les airs » (V, 783). Céréales et moissons ne se réaliseront qu'ensuite avec le développement de l'humanité.

*c. Varron.* — Le *De Re Rustica* de M. Terentius Varro ([7]) fournit l'Ouvrage important de cette époque. *Herba* y est utilisé 25 fois, et d'ordinaire au singulier, dans le sens le plus général : l'herbe, cet ensemble de plantes qui poussent partout et cachent bientôt le sol (1, 7, 10) et que mangent bovins et ovins. Ce caractère de généralité est confirmé par la rareté des adjectifs épithètes : 6 cas sur 25, 3 étant l'expression *tenera herba,* « l'herbe tendre ». Les pluriels *in herbis, ex herbis, pascitur herbis,* n'ont pas un sens différent du singulier général. Mauvaise herbe, herbe dont se nourrit le bétail, voilà les deux sens rencontrés. Il est frappant de voir chez les traducteurs anglais du *de Agri Cultura* de Caton, *grass* : 17 fois et *weeds* : 3 fois ; *herb* paraît 2 fois, par exemple dans sweet smelling *herbs* qui traduit *bene olentes herbæ.* Chez Varron le sens prédominant est herbe à paître. Il n'est question ni d'herbes médicinales, ni d'herbes potagères, et le vocabulaire de Varron est à peine plus riche que celui de Caton. Mais il ne s'agit plus seulement de préceptes : Varron explique et ainsi 3 fois *arbor* se trouve rapproché de *herba.*

3. Le siècle d'Auguste. — Si l'époque d'Auguste est celle des poètes et de l'historien Tite-Live, c'est l'œuvre de Virgile aux goûts rustiques, faits de poésie et d'amour des champs, qui nous fournit à coup sûr les divers sens de *herba* : Virgile est presque assez varié pour qu'on puisse à partir de son œuvre, réaliser le classement des significations diverses du mot, tel qu'il est présenté dans le *Thesaurus Linguæ Latinæ* ([8]). La définition générale est bien : plante basse et verte qui paraît créée par la terre, mais de multiples nuances sont maintenant discernables.

Si l'on s'en tient aux Bucoliques et aux Géorgiques, on rencontre 41 fois le mot *herba.* Les formes au pluriel sont plus fréquentes, dans les Géorgiques

surtout. On peut classer ainsi les différents sens présentés :

1° *L'herbe*, formation végétale faite d'un ensemble de plantes basses, vertes, sans doute non ligneuses, qu'on prend comme un tout sans analyser. Ce sens est 6 fois réalisé dont 3 avec épithète : l'herbe molle, sur laquelle on s'étend, l'herbe mourante sous la chaleur.

2° *Les herbes* : cas proche du précédent, mais le pluriel attire l'attention sur le nombre, et la réaction commune de toutes les herbes considérées en tant qu'individus : toutes les herbes ont soif en même temps, quand le soleil fait flamber ses ardeurs de midi (*G.*, 4, 401) et toutes sont en même temps mourantes (*G.*, 1, 107).

3° *Des herbes* : la même forme latine au pluriel peut avoir le sens partitif : on offre à l'étalon des herbes en fleur (*G.*, 3, 125) et ce sont évidemment des herbes particulières qu'on recherche. Cinq exemples analogues sont très nets.

4° *Fourrage frais* qui est brouté dans la prairie souvent encore couvert de rosée (*G.*, 3, 326) ou apporté à l'étable (*G.*, 3, 295).

5° *Herbages* verts et gras où les bêtes pâturent (*G.*, 3, 162).

6° *La plante* : *herba* au singulier; *tritici herba*, la plante de Blé; *graminis herba*, la plante de Gramen, la graminée.

Mais il y a aussi des emplois particuliers :

7° *Mauvaises herbes*, sans qualificatif exprimé (*G.*, 1, 69).

8° *Simples*, herbes médicinales que recherchent les *herbarii*, comme celle qui a été appelée *amellus*, facile à trouver dans les prés (*G.*, 4, 271).

9° *Herbes magiques*, nécessaires aux rites de l'envoûtement (*B.*, 8, 95).

Dans le Virgile de la Collection des Universités de France (traduction de E. de Saint-Denis), les 42 *herba* sont 31 fois traduits par herbe(s), 4 fois par plante, 4 fois herbage, 2 fois plantule, 1 fois végétation.

On voit donc quelle est la richesse de sens auquel le terme *herba* est parvenu. Il est ainsi d'ailleurs mieux adapté à l'expression d'idées poétiques qu'à un emploi scientifique pour lequel un sens unique est souhaitable et une définition stricte est nécessaire. C'est pourtant ce terme *herba* qui va être utilisé comme terme scientifique dans l'œuvre de Pline.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) LITTRÉ, *Dictionnaire de la langue française*, 1863.
(2) A. ERNOUT et MEILLET, *Dictionnaire étymologique de la langue latine* 3e édit. 1951.
(3) *Acta Fratrum Arvalium*, Hunzen, Berlin, 1874.
(4) A. ERNOUT, *Recueil de textes latins archaïques*, nouv. éd., 1957, p. 178.
(5) M. PORCIUS CATO, *De Agri Cultura*, H. Keil, Leipzig, 1894.
(6) MARCUS PORTIUS CATO, *On agriculture. MARCUS TERENTIUS VARRO. On agriculture*, English translation by W. D. Hooper, revised by H. B. Ash, 1934.
(7) M. TERENTIUS VARRO, *De Re Rustica*, Libri tres, H. Keil, Leipzig, 1884.
(8) *Thesaurus Linguæ Latinæ*, Teubner, Leipzig, VI, pars tertia, 1936.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Catégories structurées d'opérateurs.* Note (*) de M. CHARLES EHRESMANN, présentée par M. René Garnier.

Espèce de structures au-dessus d'une catégorie double; cas particulier d'une espèce de structures au-dessus d'une espèce de morphismes. Définition générale d'une catégorie structurée d'opérateurs.

Cette Note fait suite à deux Notes [1] antérieures dont nous reprenons la terminologie et les notations.

1. ESPÈCE DE STRUCTURES AU-DESSUS D'UNE CATÉGORIE DOUBLE.

DÉFINITION. — Soit $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ une catégorie double. On dira que $\Sigma_0$ est *une espèce de structures au-dessus de la catégorie double* $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ *relativement à* $p_0$, ou que $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$ *est une espèce de structures,* si $p_0$ est une application de la classe $\Sigma_0$ dans $\mathcal{C}$ vérifiant les conditions suivantes :

1° $(\mathcal{C}^{\cdot}_0, p_0, \Sigma_0)$ est une espèce de structures [2];

2° $(\mathcal{C}^{\perp}_0, p_0, \Sigma_0)$ est une espèce de structures;

3° Soient $f \in \mathcal{C}$ et $\sigma \in \Sigma_0$ tels que $p_0(\sigma) = \alpha^{\cdot}(\alpha^{\perp}(f))$; on a

$$\beta^{\perp}(f)(\alpha^{\cdot}(f)\sigma) = \beta^{\cdot}(f)(\alpha^{\perp}(f)\sigma).$$

On posera

$$f\sigma = \beta^{\perp}(f)(\alpha^{\cdot}(f)\sigma).$$

Soit $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$ une espèce de structures; nous désignerons par $\mathcal{S}$ la classe des couples $(f, \sigma) \in \mathcal{C} \times \Sigma_0$ tels que

$$p_0(\sigma) = \alpha^{\perp}(\alpha^{\cdot}(f));$$

cette classe sera munie des lois de compositions . et $\perp$ :

$$(f', \sigma').(f, \sigma) = (f'.f, \sigma)$$

si, et seulement si,

$$\alpha^{\cdot}(f') = \beta^{\cdot}(f) \quad \text{et} \quad \sigma' = \alpha^{\perp}(f)\sigma;$$

$$(f', \sigma') \perp (f, \sigma) = (f' \perp f, \sigma)$$

si, et seulement si,

$$\alpha^{\perp}(f') = \beta^{\perp}(f) \quad \text{et} \quad \sigma' = \alpha^{\cdot}(f)\sigma.$$

Soit $p$ l'application $(f, \sigma) \rightarrow f$ de $\mathcal{S}$ dans $\mathcal{C}$.

PROPOSITION. — $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ *est une catégorie double et* $p$ *un foncteur double de* $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ *vers* $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$; $\mathcal{S}^{\cdot}_0$ *(resp.* $\mathcal{S}^{\perp}_0$*) s'identifie à la catégorie des hypermorphismes correspondant à* $(\mathcal{C}^{\cdot}_0, p_0, \Sigma_0)$ *[resp. à* $(\mathcal{C}^{\perp}_0, p_0, \Sigma_0)$*].* $(\mathcal{C}^{\cdot}, p, \mathcal{S}^{\cdot}_0)$ *et* $(\mathcal{C}^{\perp}, p, \mathcal{S}^{\perp}_0)$ *sont des espèces de structures, les catégories d'hypermorphismes correspondantes s'identifiant respectivement à* $\mathcal{S}^{\cdot}$ *et à* $\mathcal{S}^{\perp}$.

L'application : $\sigma \rightarrow (p(\sigma), \sigma)$ identifie $\Sigma_0$ à la classe $(\mathcal{S}^{\perp}_0)_0 = (\mathcal{S}^{\cdot}_0)_0$.

Nous appellerons encore $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ *la catégorie double des hypermorphismes correspondant à* $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$.

Soient $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ et $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ deux catégories doubles. Considérons les conditions suivantes :

A. $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ est équivalente à la catégorie double des hypermorphismes correspondant à une espèce de structures $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p_0, (\mathcal{S}_0^{\cdot})_0)$.

B. $p$ est un foncteur double de $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ sur une sous-catégorie double $(\mathcal{C}_1^{\cdot}, \mathcal{C}_1^{\perp})$ de $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ vérifiant les axiomes :

1° Pout tout $f \in \mathcal{C}_1$ et tout $z^{\perp} \in \mathcal{S}_0^{\perp}$ tels que $p(z^{\perp}) = \alpha^{\perp}(f)$, il existe un et un seul $g \in \mathcal{S}$ tel que

$$p(g) = f \quad \text{et} \quad \alpha^{\perp}(g) = z^{\perp};$$

2° Pour tout $f \in \mathcal{C}_1$ et tout $z^{\cdot} \in \mathcal{S}_0^{\cdot}$ tels que $p(z^{\cdot}) = \alpha^{\cdot}(f)$, il existe un et un seul $g \in \mathcal{S}$ tel que

$$p(g) = f \quad \text{et} \quad \alpha^{\cdot}(g) = z^{\cdot}.$$

C. $p$ est une application de $\mathcal{S}$ sur une sous-catégorie double $\mathcal{C}_1$ de $\mathcal{C}$ telle que :

1° $\overset{-1}{p}$ est un foncteur généralisé [3] de $\mathcal{C}_1^{\cdot}$ vers $\mathcal{S}^{\cdot}$ ainsi que de $\mathcal{C}_1^{\perp}$ vers $\mathcal{S}^{\perp}$;

2° Les conditions $g \in \mathcal{S}$, $g' \in \mathcal{S}$, $p(g) = p(g')$ et $\alpha^{\perp}(g) = \alpha^{\perp}(g')$ [resp. $\alpha^{\cdot}(g) = \alpha^{\cdot}(g')$] entraînent $g = g'$.

Théorème. — *Les conditions* A, B *et* C *sont équivalentes.*

Définition. — Si la condition B est vérifiée, on dira que $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ *est une catégorie double au-dessus de* $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ *relativement à* $p$, ce qu'on notera par $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p, (\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp}))$.

Soient $\mathcal{C}$ une catégorie et $(\mathcal{C}, \mathrm{F})$ une espèce de morphismes [1]. Soient $(\mathcal{C}, \pi, \mathcal{H}_0^{\cdot})$ l'espèce de structures déterminée par $(\mathcal{C}, \mathrm{F})$ et $(\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp})$ la classe des hypermorphismes correspondante, munie de sa structure de catégorie double [1]. Soient $((\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$ une espèce de structures au-dessus de $(\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp})$ et $((\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp}), p, (\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp}))$ la catégorie double au-dessus de $(\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp})$ correspondante.

Définition. — Si $p(\mathcal{S})$ est la catégorie des hypermorphismes correspondant à une sous-espèce [3] de structures de $(\mathcal{C}, \pi, \mathcal{H}_0^{\cdot})$, on dira que $((\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$ est *une espèce de structures au-dessus de l'espèce de morphismes* $(\mathcal{C}, \mathrm{F})$.

Soit $((\mathcal{H}^{\cdot}, \mathcal{H}^{\perp}), p_0, \Sigma_0)$ une espèce de structures au-dessus de l'espèce de morphismes $(\mathcal{C}, \mathrm{F})$. Pout tout $e \in \pi\, p_0(\Sigma_0)$, $\overset{-1}{p}(\mathrm{F}(e))$ est une sous-catégorie $\mathrm{F}'(e)$ de $\mathcal{S}^{\perp}$; désignons par $p_e$ la restriction de $p$ à $(\mathrm{F}'(e))_0$; alors $(\mathrm{F}(e), p_e, (\mathrm{F}'(e))_0)$ est une espèce de structures $\eta(e)$. Pout tout $f \in \pi p(\mathcal{S})$, l'application $\mathrm{F}'(f)$

$$z \to (f, p(z))\, z, \quad \text{où} \quad z \in \mathrm{F}'(\alpha(f)),$$

est un foncteur de $\mathrm{F}'(\alpha(f))$ vers $\mathrm{F}'(\beta(f))$; soit $\mathrm{F}'_0(f)$ la restriction de $\mathrm{F}'(f)$ à $(\mathrm{F}'(e))_0$. Le couple $(\mathrm{F}(f), \mathrm{F}'_0(f))$ est une application covariante $\overline{\mathrm{F}}(f)$ de $\eta(\alpha(f))$ vers $\eta(\beta(f))$. Soient $\mathrm{F}'$ et $\overline{\mathrm{F}}$ les applications : $f \to \mathrm{F}'(f)$ et $f \to \overline{\mathrm{F}}(f)$ respectivement, où $f \in \pi p(\mathcal{S})$.

Proposition. — $(\mathcal{C}, \mathrm{F}')$ *est une espèce de morphismes.* $(\mathcal{C}, \overline{\mathrm{F}})$ *est une espèce de structures dominée par* $(\mathcal{K}, \alpha^{\times})$, *où* $\mathcal{K}$ *est une catégorie d'appli-*

*cations covariantes* $(\Phi, \varphi)$ *entre espèces de structures* [1] *et* $\alpha^{\times}(\Phi, \varphi) = \Phi$. *Inversement, toute espèce de structures dominée par* $(\mathcal{H}, \alpha^{\times})$ *est l'espèce de structures* $(\mathcal{C}, \overline{F})$ *associée à une espèce de structures au-dessus d'une espèce de morphismes.*

2. Catégories structurées d'opérateurs. — Soient $\mathcal{M}$ une catégorie d'applications de classes dans classes et $(\mathcal{M}, p, \mathcal{H}, \Gamma)$ une catégorie d'homomorphismes [3]. Nous supposerons que $\Gamma$ est le groupoïde de tous les éléments inversibles de $\mathcal{H}$ et que, pour tout couple $(s, s')$ d'unités de $\mathcal{H}$, il existe dans $\mathcal{H}$ un produit $s \times s'$ tel que

$$p(s \times s') = p(s) \times p(s').$$

Définition. — Soit $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ une catégorie structurée [1] *dans* $\mathcal{H}$ *et soit* $\sigma \in \mathcal{H}_0$. Nous dirons que $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ est une *catégorie* $\mathcal{H}$*-structurée d'opérateurs sur* $\sigma$ si les conditions suivantes sont remplies :

1° $\mathcal{C}^{\cdot}$ est une catégorie d'opérateurs sur $p(\sigma)$; nous désignerons par $\pi$ la projection de $p(\sigma)$ sur $\mathcal{C}_0$, par $K'$ la classe des couples composables $(f, z)$, où $f \in \mathcal{C}$ et $z \in p(\sigma)$, par $\varkappa'$ l'application : $(f, z) \to fz$ de $K'$ dans $p(\sigma)$;

2° On a $(s, \pi, \sigma) \in \mathcal{H}$;

3° Il existe $s'' \in \mathcal{H}_0$ tel que

$$p(s'') = K' \quad \text{et} \quad (s \times \sigma, i_{K'}, s'') \in \mathcal{H};$$

4° La relation $(s \times \sigma, i_{K'}, s'') \in \mathcal{H}$ entraîne

$$(s, \varkappa', s'') \in \mathcal{H}.$$

On dira aussi que $[(\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma]$ est une $\mathcal{H}$*-espèce de structures.*

*Exemple.* — Une catégorie $\tilde{\mathfrak{T}}$-structurée d'opérateurs, où $\tilde{\mathfrak{T}}$ est la catégorie des topologies, est une catégorie topologique d'opérateurs au sens de [4].

Définition. — Nous dirons qu'une catégorie d'homomorphismes $(\mathcal{M}, p, \mathcal{H}, \Gamma)$ est *résolvante à droite* si la condition suivante est vérifiée :

(R) Soient $k \in \mathcal{H}$ et $k' \in \mathcal{H}$ tels que

$$\alpha(k) = \alpha(k') = s \quad \text{et} \quad \beta(k) = \beta(k');$$

soit A la classe des éléments $x \in p(s)$ tels que

$$p(k)(x) = p(k')(x).$$

Alors il existe $S \in \mathcal{H}_0$ tel que

$$p(S) = A, \quad (\alpha(k), i_A, S) \in \mathcal{H}$$

et que, pour tout $(s, g, S') \in \mathcal{H}$ pour lequel $g(p(S')) \subset A$, on ait

$$(S, g, S') \in \mathcal{H}.$$

*Exemple.* — La catégorie des topologies et la catégorie des foncteurs sont résolvantes à droite.

Théorème. — *Soit* $(\mathcal{M}, p, \mathcal{H}, \Gamma)$ *une catégorie d'homomorphismes résolvante à droite. Soient* $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ *une catégorie* $\mathcal{H}$*-structurée d'opérateurs sur* $\sigma$ *et* $\Sigma^{\cdot}$ *la catégorie des hypermorphismes correspondant à* $[\mathcal{C}^{\cdot}, \pi, p(\sigma)]$. *Alors il existe* $s'' \in \mathcal{H}_0$ *tel que* $(\Sigma^{\cdot}, s'')$ *soit une catégorie* $\mathcal{H}$*-structurée.*

DÉFINITION. — Si $\mathcal{K}$ est une catégorie de foncteurs, une $\mathcal{K}$-espèce de structures sera appelée une *$\mathcal{F}$-espèce de structures.*

Pour que $[(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), \pi, \Sigma^{\perp}]$ soit une $\mathcal{F}$-espèce de structures, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient vérifiées :

1° $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ est une catégorie double et $\Sigma^{\perp}$ une catégorie;

2° $[\mathcal{C}^{\cdot}, \pi, \Sigma]$ est une espèce de structures;

3° $\pi$ est un foncteur de $\Sigma^{\perp}$ vers $\mathcal{C}^{\perp}$;

4° Les relations

$$f \in \mathcal{C}, \quad f' \in \mathcal{C}, \quad z \in \Sigma, \quad z' \in \Sigma,$$
$$\alpha^{\perp}(f') = \beta^{\perp}(f), \quad \alpha^{\perp}(z') = \beta^{\perp}(z),$$
$$\pi(z) = \alpha^{\cdot}(f) \quad \text{et} \quad \pi(z') = \alpha^{\cdot}(f')$$

entraînent

$$(f' \perp f)(z' \perp z) = f'z' \perp fz;$$

5° Les relations

$$e^{\perp} \in \mathcal{C}_0^{\perp}, \quad \sigma \in \Sigma_0^{\perp} \quad \text{et} \quad \pi(\sigma) = \alpha^{\cdot}(e^{\perp})$$

entraînent $e^{\perp}\sigma \in \Sigma_0^{\perp}$.

Du théorème précédent résulte :

COROLLAIRE. — *La catégorie structurée des hypermorphismes associée à une $\mathcal{F}$-espèce de structures $[(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), \pi, \Sigma^{\perp}]$ est une catégorie double $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$.*

THÉORÈME. — *Pour que $((\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p, (\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp}))$ soit une catégorie double au-dessus de $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp})$ telle que $p(\mathcal{S}) = \mathcal{C}$, il faut et il suffit que $[(\mathcal{C}^{\perp}, \mathcal{C}^{\cdot}), p, \mathcal{S}_0^{\perp}]$ et $[(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{\perp}), p, \mathcal{S}_0^{\cdot}]$ soient des $\mathcal{F}$-espèces de structures et que les catégories doubles d'hypermorphismes correspondantes s'identifient à $(\mathcal{S}^{\perp}, \mathcal{S}^{\cdot})$ et à $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ respectivement.*

Une catégorie $\mathcal{C}$ sera considérée comme une catégorie double $(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{0})$, où o désigne la loi de composition définie par :

$$(f', f) \to f \quad \text{si, et seulement si,} \quad f' = f.$$

Soit $[(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{0}), \pi, \Sigma^{\perp}]$ une $\mathcal{F}$-espèce de structures; pour tout $e \in \mathcal{C}_0$, $\overset{-1}{\pi}(e)$ est une sous-catégorie F $(e)$ de $\Sigma^{\perp}$; pour tout $f \in \mathcal{C}$, soit F $(f)$ l'application

$$z \to fz, \quad \text{où} \quad z \in F(\alpha(f)).$$

PROPOSITION. — $(\mathcal{C}, F)$ *est une espèce de morphismes; inversement, toute espèce de morphismes* $(\mathcal{C}, F)$ *telle que* $\alpha(F) = \mathcal{C}$ *détermine la $\mathcal{F}$-espèce de structures* $[(\mathcal{C}^{\cdot}, \mathcal{C}^{0}), \pi, \Sigma^{\perp}]$, *où* $\Sigma^{\perp}$ *est la catégorie somme des catégories* F $(e)$, $e \in \mathcal{C}_0$.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198 et 1891.

(2) Rappelons (3) que, $q$ désignant une application de la classe $\Sigma_0$ dans la classe $\Gamma_0$ des unités d'une catégorie $\Gamma$, on dit que $(\Gamma, q, \Sigma_0)$ est une espèce de structures si une sous-catégorie $\Gamma'$ de $\Gamma$ opère sur $\Sigma_0$, le composé $fz$, où $f \in \Gamma'$ et $z \in \Sigma_0$, étant défini si, et seulement si, $\alpha(f) = q(z)$. La classe des couples composables $(f, z)$ est la catégorie des hypermorphismes correspondant à $(\Gamma, q, \Sigma_0)$. Si $\Gamma' = \Gamma$, on écrit $[\Gamma, q, \Sigma_0]$.

(3) *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), Paris, III, 1961.

(4) *Colloque de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, C. B. R. M., 1959, p. 137.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Le théorème de dualité de Poincaré.* Note (*) de M. **Jean-Louis Verdier**, présentée par M. Jean Leray.

On se bornera dans cette Note à énoncer les résultats. A étant une catégorie abélienne possédant suffisamment d'injectifs, on notera C (A) [resp. $C^+$ (A), resp. $C^b$ (A), resp. $C^-$ (A)] la catégorie des complexes de A à différentielle de degré + 1 (resp. dont les objets de cohomologie de degré négatif sont nuls sauf un nombre fini d'entre eux, resp. dont les objets de cohomologie sont nuls sauf un nombre fini d'entre eux, resp. dont les objets de cohomologie de degré positif sont nuls sauf un nombre fini d'entre eux). I (A) [resp. $I^+$ (A), resp. $I^b$ (A), resp. $I^-$(A)] désignera la sous-catégorie pleine de C (A) [resp. $C^+$ (A), resp. $C^b$ (A), resp. $C^-$ (A)] engendrée par les complexes dont les objets sont injectifs en tout degré. $\underline{C}$ (A) désignera la catégorie dont les objets sont les objets de C (A) et les morphismes, les morphismes de C (A) modulo homotopie. Nous noterons Q le foncteur canonique C (A) → $\underline{C}$ (A). On définit de même $\underline{C}^+$ (A) ... $F^\cdot$ et $G^\cdot$ étant deux objets de C (A), nous noterons $\mathrm{Hom}^\cdot(F^\cdot; G^\cdot)$ le complexe simple des morphismes de $F^\cdot$ dans $G^\cdot$. C'est un bifoncteur à valeur dans C (Ab) (Ab, catégorie des groupes abéliens). En composant avec le foncteur Q : C (Ab) → $\underline{C}$ (Ab), on obtient un bifoncteur que nous noterons $\underline{\mathrm{Hom}}(F^\cdot; G^\cdot)$. On vérifie immédiatement que ce bifoncteur se factorise par $\underline{C}$ (A); le bifoncteur obtenu sera encore noté $\underline{\mathrm{Hom}}$ (. ; .). Un morphisme de C (A) [resp. $\underline{C}$ (A)] est appelé un quasi-isomorphisme lorsqu'il induit un isomorphisme sur les objets de cohomologie. Nous utiliserons les deux propositions suivantes :

Proposition 1 (*Existence de résolutions injectives*). — *Il existe un foncteur*

$$R: \underline{C}^+(A) \to \underline{I}^+(A) \subset \underline{C}^+(A)$$

*et un morphisme de foncteur* $\rho : id \to R$, *tel que* $\rho$ *soit un quasi-isomorphisme. Un tel foncteur et un tel morphisme sont uniques à isomorphisme près.* R *transforme tout quasi-isomorphisme en isomorphisme.*

Proposition 2. — *Soient* $m : F^\cdot \to G^\cdot$ *un quasi-isomorphisme et* $H^\cdot$ *un complexe. Le morphisme déduit de m :* $\underline{\mathrm{Hom}}(G^\cdot; H^\cdot) \to \underline{\mathrm{Hom}}(F^\cdot; H^\cdot)$ *est un quasi-isomorphisme dans les deux cas suivants :*

(i) $H^\cdot$ *est un objet de* $I^+$ (A);

(ii) $H^\cdot$ *est un objet de* I (A); $F^\cdot$ *et* $G^\cdot$ *sont des complexes dont les objets sont tous nuls en degré négatif sauf un nombre fini d'entre eux.*

X étant un espace topologique, nous noterons $\underline{X}$ la catégorie des faisceaux de groupes abéliens sur X. Soit F un objet de $\underline{X}$ et V un ouvert de X; nous noterons $F_V$ le faisceau F restreint à V et prolongé par zéro en dehors de V. Soit $f$ : X → Y une application continue d'espaces topologiques séparés.

Pour tout ouvert U de Y, on note $\psi^f(U)$ la famille de support sur $f^{-1}(U)$ suivante : un fermé K appartient à $\psi^f(U)$ si l'application $K \to U$ déduite de $f$ est propre. Soit F un objet de $\underline{X}$; le préfaisceau sur Y,

$$U \rightsquigarrow H^0_{\psi^f(U)}(f^{-1}(U)\,;\,F/f^{-1}(U))$$

est un faisceau que nous noterons $f_!(F)$. Le foncteur $f_!$ est exact à gauche. Soient Inj $\mathbf{Z}$ une résolution injective du faisceau simple $\mathbf{Z}$ sur X et $G^\cdot$ un objet de $C(\underline{Y})$. Nous désignerons par $pf^!(G^\cdot)$ le complexe de faisceaux sur X associé au complexe de préfaisceaux : $V \rightsquigarrow \mathrm{Hom}^\cdot(f_!((\mathrm{Inj}\,\mathbf{Z})_V)\,;\,G^\cdot)$. Soit $F^\cdot$ un objet de $C(\underline{X})$; le complexe de faisceaux : $\mathcal{H}om^\cdot(\mathrm{Inj}\,\mathbf{Z}\,;\,F^\cdot)$ sera désigné par $\mathcal{J}(F^\cdot)$. On a évidemment un morphisme fonctoriel $\mathcal{J}(F^\cdot) \to F^\cdot$ déduit du morphisme $\mathbf{Z} \to \mathrm{Inj}\,\mathbf{Z}$. On a de même un morphisme de foncteurs :

$$(\star) \qquad h:\ \mathcal{J} \rightsquigarrow pf^! \circ f_!$$

défini de la manière suivante : pour tout ouvert V de X et tout complexe $F^\cdot$ sur X, $\mathcal{J}(F^\cdot)(V)$ est isomorphe à $\mathrm{Hom}^\cdot((\mathrm{Inj}\,\mathbf{Z})_V\,;\,F^\cdot)$ et ce complexe s'envoit par le foncteur $f_!$ dans le complexe $\mathrm{Hom}^\cdot(f_!((\mathrm{Inj}\,\mathbf{Z})_V)\,;\,f_!(F^\cdot))$. Supposons à partir de maintenant jusqu'à l'énoncé du théorème que pour tout ouvert V de X, la dimension cohomologie du foncteur $f_{!V} : F \rightsquigarrow f_!(F_V)$ soit bornée par un entier $n$ indépendant de V. On démontre alors que pour tout objet $G^\cdot$ de $I^+(\underline{Y})$, $pf^!(G^\cdot)$ est un objet de $C^+(X)$ (proposition 2) et que le foncteur $f^! = R_0\,Q_0\,pf^! : I^+(\underline{Y}) \to I^+(\underline{X})$ ne dépend pas, à isomorphisme près, de la résolution Inj $\mathbf{Z}$ choisie.

PROPOSITION 3. — $F^\cdot$ étant un objet de $I^-(X)$ et $G^\cdot$ un objet de $I^+(\underline{Y})$, le morphisme $h\ (\star)$ définit un morphisme de bifoncteurs $\Delta$ :

$$R_0\,\underline{\mathrm{Hom}}(f_!(F^\cdot)\,;\,G^\cdot) \to R_0\,\underline{\mathrm{Hom}}(F^\cdot\,;\,f^!(G^\cdot)).$$

En effet, on déduit immédiatement de $h$ un morphisme de bifoncteurs

$$\mathrm{Hom}^\cdot(f_!(F^\cdot)\,;\,G^\cdot) \to \mathrm{Hom}^\cdot(\mathcal{J}(F^\cdot)\,;\,pf^!(G^\cdot)),$$

d'où le diagramme fonctoriel

$$\underline{\mathrm{Hom}}(f_!(F^\cdot)\,;\,G^\cdot) \to \underline{\mathrm{Hom}}(\mathcal{J}(\mathcal{F}^\cdot)\,;\,f^!(G^\cdot)) \leftarrow \underline{\mathrm{Hom}}(F^\cdot\,;\,f^!(G^\cdot)).$$

Par la proposition 2, on voit que le morphisme $\mathcal{J}(F^\cdot) \to F^\cdot$ est un quasi-isomorphisme et que, par suite, le morphisme

$$\underline{\mathrm{Hom}}(\mathcal{J}(F^\cdot)\,;\,f^!(G^\cdot)) \leftarrow \underline{\mathrm{Hom}}(F^\cdot\,;\,f^!(G^\cdot))$$

est un quasi-isomorphisme. Pour obtenir la proposition 3, il ne reste qu'à appliquer la proposition 1 en s'assurant au préalable que les complexes de groupes abéliens qui interviennent sont des objets de $\underline{C}^+(\mathrm{Ab})$.

*Définition* 4. — Une application continue $f : X \to Y$ d'espaces topologiques séparés sera dite euclidienne si :

1° Tout point de Y admet un voisinage fermé paracompact.

2° Il existe un entier $n$ tel que, pour tout point $x \in X$, il existe un voisinage ouvert $U_x$ de $f(x)$ et un voisinage ouvert $V_x$ de $x$, $V_x \subset f^{-1}(U_x)$, tels que l'application $f_{U_x}^{V_x} : V_x \to U_x$ déduite de $f$ se factorise de la manière suivante :

$$V_x \xrightarrow{i} U_x \times \mathbf{R}^n \xrightarrow{\pi} U_x,$$

$i$ étant une immersion fermée et $\pi$ la première projection.

On démontre alors le théorème :

Théorème ([1]). — *Soit* $f : X \to Y$ *une application euclidienne. Pour tout ouvert* V *de* X, *le foncteur* $f_{!V}$ *est de dimension cohomologique bornée indépendemment de* V. *Supposons que* X *soit de dimension topologique finie. Pour tout objet* $F^{\cdot}$ *de* $I^{-}(\underline{X})$ *et tout objet* $G^{\cdot}$ *de* $I^{b}(\underline{Y})$, *le morphisme* $\Delta$ : $R_0 \underline{\mathrm{Hom}}(f_! (F^{\cdot}); G^{\cdot}) \to R_0 \underline{\mathrm{Hom}}(F^{\cdot}; f^! (G^{\cdot}))$ *est un isomorphisme.*

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) Cette formulation du théorème de dualité de Poincaré a été inspirée par M. A. Grothendieck par analogie avec la théorie de la dualité en Géométrie algébrique.

(2, *rue des Cuverons, Bagneux, Seine*).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Notions diverses de formes de torsion.* Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Henri Villat.

Définition des S-formes sur une variété différentiable munie d'une T-structure (S). Interprétation de la forme de torsion d'une connexion linéaire. Formes de torsion d'une II-structure. Forme de torsion d'une T-structure. Interprétation de la forme de courbure d'une connexion infinitésimale.

1. Soit $V_m$ une variété différentiable (de classe $C^\infty$) de dimension $m$, munie d'une T-structure définie par un champ différentiable S de $n$-plans tangents complexes ($n \leqq m$) [*cf.* [3], dont nous reprenons la terminologie et les notations]. En chaque point $x \in V_m$, les tenseurs de type « vectoriel contravariant », à valeurs dans l'espace numérique $C^n$, définis au moyen de l'espace fibré $E_S(V_m)$ des S-bases, peuvent être identifiés aux éléments de $S_x$. Étant donnée une $q$-forme tensorielle $\theta$, de type « vectoriel contravariant », à valeurs dans $C^n$, on peut donc lui associer canoniquement un champ différentiable d'applications linéaires de l'espace vectoriel $(T_x^C)^{\Lambda(q)}$ ($q^{-\text{ième}}$ puissance extérieure de $T_x^C$) dans $S_x$ et réciproquement [[2], chap. I, § 3]. Un tel champ d'applications linéaires sera appelé une S-*forme* ou, pour préciser, une $q$-S-*forme*. Par abus de notations, une forme tensorielle telle que $\theta$ et la S-forme associée seront désignées par le même symbole.

La différentielle absolue de $\theta$ relativement à une S-connexion est une $(q+1)$-forme tensorielle $\nabla\theta$, de type « vectoriel contravariant », à valeurs dans $C^n$, à laquelle est associée une $(q+1)$-S-forme. Soient $(\omega_\beta^\alpha)$, resp. $(\theta^\alpha)$, les composantes de la forme définissant la S-connexion, resp. de la forme $\theta$, relativement à une section locale de $E_S(V_m)$ ($\alpha, \beta = 1, \ldots, n$); les composantes de $\nabla\theta$ sont

$$\nabla\theta^\alpha = d\theta^\alpha + \omega_\beta^\alpha \wedge \theta^\beta.$$

Plaçons-nous en particulier dans le cas $n = m$. On a alors $S_x = T_x^C$ et une S-connexion est une *connexion linéaire complexe* au sens de [1]. Soit $\theta$ la 1-S-forme définie par l'application identique de $T_x^C$ sur lui-même. La 2-S-forme $\nabla\theta$ s'identifie à la *forme de torsion de la connexion.*

2. Revenons au cas général et soit $\theta$ une 1-S-forme. En chaque point $x$, désignons par $N_x$ le sous-espace vectoriel de $T_x^C$ noyau de l'application $T_x^C \to S_x$ définie par $\theta$. Choisissons une S-connexion. Quels que soient $u, v \in N_x$, on a, relativement à une section locale de $E_S(V_m)$ : $\theta^\alpha(u) = 0$, $\theta^\alpha(v) = 0$, d'où $\nabla\theta^\alpha(u \wedge v) = d\theta^\alpha(u \wedge v)$. Le champ d'applications linéaires $N_x^{\Lambda(2)} \to S_x$, obtenu en restreignant $\nabla\theta$ à $N_x^{\Lambda(2)}$ est donc *indépendant de la* S-*connexion*; il sera désigné par $D_S\,\theta$.

Supposons alors $V_m$ munie d'une II-structure définie par deux T-structures supplémentaires $(S_1)$ et $(S_2)$. Soit $\theta_i$ ($i = 1$ ou $2$) la 1-$S_i$-forme définie en projetant $T_x^C$ sur $S_{i,x}$ parallèlement à $S_{i^*,x}$ ($1^* = 2$, $2^* = 1$). $D_S\,\theta_i$ est un champ d'applications linéaires $S_{i,x}^{\Lambda(2)} \to S_{i,x}$. Soit $\tau_i$ la 2-$S_i$-forme

définie par la condition $\tau_i(u \wedge v) = D_S \theta_i (\theta_{i*} u \wedge \theta_{i*} v)$ pour $u$, $v \in T^c_x$. $\tau_i$ sera appelée la $S_i$-*forme de torsion de la* II-*structure.*

Si l'on identifie une application dans $S_{i,x}$ et sa composée avec l'injection canonique $S_{i,x} \to T^c_x$, $\tau_i$ s'identifie à un champ d'applications linéaires $(T^c_x)^{\Lambda(2)} \to T^c_x$. La *forme de torsion* T *de la* II-*structure*, au sens de [3] (chap. II, § 3), peut alors être définie par $T = \tau_1 + \tau_2$.

3. Supposons $V_m$ munie d'une autre II-structure $(S'_1, S_2)$ correspondant au même champ $S_2$. Désignons par $\theta'_1$ la 1-$S'_1$-forme définie en projetant $T^c_x$ sur $S'_{1,x}$ parallèlement à $S_{2,x}$ et par $\tau'_1$ la $S'_1$-forme de torsion de la II-structure $(S'_1, S_2)$. A chaque base $(e_\alpha)$ $(\alpha = 1, \ldots, \dim S_{1,x})$ de $S_{1,x}$, associons la base $(e'_\alpha)$ de $S'_{1,x}$ définie par $e_\alpha \equiv e'_\alpha \pmod{S_{2,x}}$. Relativement à deux sections locales associées de $E_{S_1}(V_m)$ et $E_{S'_1}(V_m)$ on a $\theta^\alpha_1 = \theta'^\alpha_1$, d'où $d\theta^\alpha_1 = d\theta'^\alpha_1$; on en déduit que, pour $u$ et $v \in S_{2,x}$, on a $\tau_1(u \wedge v) \equiv \tau'_1(u \wedge v)$ $(\bmod S_{2,x})$. Nous pouvons donc énoncer.

Théorème. — *Étant donnée une* T-*structure* $(S_2)$, *le champ d'applications linéaires* $(S_{2,x})^{\Lambda(2)} \to T^c_x/S_{2,x}$, *obtenu en composant la restriction à* $S^{\Lambda(2)}_{2,x}$ *de la* $S_1$-*forme de torsion d'une* II-*structure* $(S_1, S_2)$ *subordonnée à* $(S_2)$ *et l'isomorphisme canonique* $S_{1,x} \to T^c_x/S_{2,x}$, *est indépendant de* $(S_1)$.

Ce champ d'applications linéaires $(S_{2,x})^{\Lambda(2)} \to T^c_x/S_{2,x}$ sera appelé la *forme de torsion de la* T-*structure* $(S_2)$. La nullité de cette forme est une condition nécessaire et, au moins dans le cas analytique, suffisante pour que le champ $S_2$ soit complètement intégrable.

4. Les notions précédentes s'appliquent aux T-structures réelles et aux II-structures réelles. Les formes de torsion introduites sont alors réelles.

Considérons en particulier la II-structure réelle définie sur un espace fibré principal à groupe structural de Lie, muni d'une connexion infinitésimale, par les champs $S_1$, resp. $S_2$, de sous-espaces tangents verticaux, resp. horizontaux, au sens de [1]. Le champ $S_1$ étant complètement intégrable, la $S_2$-forme de torsion est nulle. Quant à la $S_1$-forme de torsion, elle s'identifie, d'après [4], à la *forme de courbure de la connexion.*

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) A. Lichnérowicz, *théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Rome, 1955.

(2) G. Legrand, *Rend. Circ. Mat., Palerme*, 7 et 8, 1958-1959.

(3) G. Legrand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3266.

(4) G. Legrand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3441.

(*École des Mines, Paris.*)

GÉOMÉTRIE RIEMANNIENNE. — *Dérivée covariante « liée » dans une $V_{n+1}$ riemannienne à structure presque produit.* Note (*) de

M<sup></sup>me **Ida Cattaneo-Gasparini**, présentée par M. Henri Villat.

On exprime la dérivée covariante « liée » définie dans une variété riemannienne munie d'une structure presque produit, au moyen des projections naturelles de la dérivée covariante ordinaire.

1. Soit $V_{n+1}$ une variété riemannienne $C^\infty$. La donnée sur un domaine D de $V_{n+1}$ d'un champ différentiable de vecteurs $\vec{\gamma}(x)$ détermine sur D une structure presque produit : l'espace vectoriel tangent au point $x \in D$ peut se décomposer en la somme d'un sous-espace $\Theta_x$, à une dimension, parallèle à $\vec{\gamma}$, et d'un sous-espace $n$-dimensionnel $\Sigma$ perpendiculaire à $\vec{\gamma}$,

(1) $$T_x = \Theta_x \otimes \Sigma_x.$$

Indiquons par C la congruence des lignes du champ $\Theta_x$. A la différence du champ $\Theta_x$, le champ $\Sigma_x$ n'est pas, en général, intégrable. On dira *verticaux* les vecteurs de $\Theta$ et *horizontaux* les vecteurs de $\Sigma$. Soient $\mathcal{P}_\Theta$, $\mathcal{P}_\Sigma$ les *opérateurs projecteurs* sur $\Theta$ et sur $\Sigma$ définis en tout point de D :

$$\mathcal{P}_\Theta^2 = \mathcal{P}_\Theta, \qquad \mathcal{P}_\Sigma^2 = \mathcal{P}_\Sigma, \qquad \mathcal{P}_\Sigma = I - \mathcal{P}_\Theta$$

(I, opérateur identité). Sous forme explicite on a

$$\mathcal{P}_\Theta = \pm \gamma_l \gamma^k, \qquad \mathcal{P}_\Sigma = \gamma_l^k = g_l^k \mp \gamma_l \gamma^k,$$

suivant que la norme de $\vec{\gamma}$ est positive ou négative. Les formules qui suivent sont valables dans les deux cas.

Une base $\{\vec{f}_i\}$ de $T_x$ ($i = 0, 1, \ldots, n$) sera dite *adaptée* à la décomposition, si $\vec{f}_0 \in \Theta_x$ et $\vec{f}_\alpha \in \Sigma_x$ ($\alpha = 1, 2, \ldots, n$) [1].

L'ensemble $\mathcal{A}$ des matrices qui font passer d'un repère adapté à un autre repère adapté définit un groupe isomorphe à $R \times GL(nR)$ : la décomposition envisagée définit dans $V_{n+1}$ une $R \times GL(nR)$ structure.

Choisissons des coordonnées locales $x$ adaptées à la congruence, c'est-à-dire ayant les lignes de C comme lignes $x^0 =$ var. : soient $\{\vec{e}_i\}$ et $\{dx^i\}$ la base et la cobase naturelle de $T_x$. La base naturelle ne constitue pas, en général, un repère adapté à la structure presque produit; toutefois, on obtient d'une manière canonique une base adaptée $\{\vec{e}_{i'}\}$ qu'on dira « *presque naturelle* », en choisissant $\vec{e}_{0'} = \vec{e}_0$, $\vec{e}_{\alpha'} = \mathcal{P}_\Sigma \vec{e}_\alpha$.

La matrice $A_k^{i'} \in GL(n + 1R)$, qui fait passer du repère naturel au repère presque naturel, a la forme

(2) $$A \equiv A_k^{i'} = \left( \begin{array}{c|c} 1 & 0 \\ \hline \frac{\gamma_\alpha}{\gamma_0} & I_n \end{array} \right),$$

où $I_n$ est la matrice identique d'ordre $n$.

Si $f$ est une fonction définie en D, son gradient a comme composante dans le corepère presque naturel les dérivées pfaffiennes $\partial_{i'} f \equiv A^k_{i'} \partial_k f$ qui s'explicitent de la façon suivante :

$$\partial_{0'} f = \partial_0 f, \tag{3}$$

$$\partial_{\beta'} f = \partial_\beta f - \left(\frac{\gamma_\beta}{\gamma_0}\right) \partial_0 f. \tag{4}$$

On reconnaît en (4) l'expression de la dérivée partielle transverse $\tilde{\partial}_\beta f$ introduite en [1], [2].

2. L'ensemble des repères adaptés constitue un espace fibré principal $E'(V_{n+1})$ [subordonné à l'espace fibré des repères linéaires et admettant $R \times GL(nR) \subset GL(n+1R)$ comme groupe structural]. On appelle *connexion liée* à la décomposition (1) [Π-connexion, dans la terminologie de Legrand [4]] une connexion infinitésimale sur $E'(V_{n+1})$. Si l'on considère un recouvrement de $V_{n+1}$ par des ouverts munis de section locale de $E'(V_{n+1})$, elle peut se définir par une forme locale à valeur dans l'algèbre de Lie du groupe $R \times GL(nR)$, représentée par une matrice du type

$$\Pi = \begin{pmatrix} \Pi^0_0 & 0 \\ 0 & \Pi^\alpha_\beta \end{pmatrix} \tag{5}$$

dont les éléments sont des 1-formes différentielles [5].

Soient maintenant $\Gamma^i_{jk}$, $\Gamma^{i'}_{j'k'}$ les coefficients de la connexion riemannienne de $V_{n+1}$ dans la cobase naturelle et presque naturelle et $\omega^i_j$, $\omega^{i'}_{j'}$ les matrices correspondantes. Nous appellerons connexion liée *canoniquement associée* à la connexion riemannienne la connexion $\overset{\perp}{\omega}$ caractérisée, en repère presque naturel, par les relations

$$\overset{\perp}{\omega}{}^{0'}_{0'} = \omega^{0'}_{0'}, \qquad \overset{\perp}{\omega}{}^{\alpha'}_{0'} = \overset{\perp}{\omega}{}^{0'}_{\alpha'} = 0, \qquad \overset{\perp}{\omega}{}^{\alpha'}_{\beta'} = \omega^{\alpha'}_{\beta'},$$

qui entraînent pour les coefficients correspondants $\overset{\perp}{\Gamma}{}^{i'}_{j'k'}$ les valeurs suivantes :

$$\overset{\perp}{\Gamma}{}^{0'}_{\alpha'0'} = \overset{\perp}{\Gamma}{}^{0'}_{\alpha'\beta'} = \overset{\perp}{\Gamma}{}^{\alpha'}_{0'0'} = \overset{\perp}{\Gamma}{}^{\alpha'}_{0'\beta'} = 0,$$

$$\overset{\perp}{\Gamma}{}^{0'}_{0'0'} = \Gamma^{0'}_{0'0'}, \qquad \overset{\perp}{\Gamma}{}^{0'}_{0'\alpha'} = \Gamma^{0'}_{0'\alpha'}, \qquad \overset{\perp}{\Gamma}{}^{\beta'}_{\alpha'\delta'} = \Gamma^{\beta'}_{\alpha'\delta'}, \qquad \overset{\perp}{\Gamma}{}^{\alpha'}_{\beta'0'} = \Gamma^{\alpha'}_{\beta'0'}.$$

On en déduit l'expression de la dérivée covariante liée en repère presque naturel. Soit $\vec{h}(x)$ d'abord un champ de vecteurs horizontaux ($h_{0'} = 0$); on trouve immédiatement

$$\overset{\perp}{\nabla}_{\alpha'} h_{\beta'} = \nabla_{\alpha'} h_{\beta'}, \qquad \overset{\perp}{\nabla}_{\alpha'} h_{0'} = \overset{\perp}{\nabla}_{0'} h_{0'} = 0, \qquad \overset{\perp}{\nabla}_{0'} h_{\beta'} = \nabla_{0'} h_{\beta'}. \tag{6}$$

Les équations (6) se résument dans la relation intrinsèque

$$\boxed{\overset{\perp}{\nabla}_r h_s = \left(\mathcal{P}_{\Sigma\Sigma} \nabla \vec{h}\right)_{rs} + \left(\mathcal{P}_{\Theta\Sigma} \nabla \vec{h}\right)_{rs}} \tag{7}$$ [6]

évidemment valable dans un repère quelconque. La formule (7) montre que *la dérivée covariante liée d'un champ de vecteurs horizontaux peut se calculer à partir de la dérivée covariante ordinaire (riemannienne) en prenant les projections* $\Sigma\Sigma$ *et* $\Sigma_\Theta$. En procédant d'une façon analogue on trouve, pour un champ de vecteurs verticaux $\vec{w}(x)$,

$$\overset{1}{\nabla}_r w_s = (\mathcal{P}_{\Sigma\Theta} \nabla \vec{w})_{rs} + (\mathcal{P}_{\Theta\Theta} \nabla \vec{w})_{rs}. \tag{8}$$

Pour un champ de vecteurs quelconque, préalablement assujetti à la décomposition locale $\vec{v} = \vec{h} + \vec{w}\,(\vec{h} \in \Sigma,\ \vec{w} \in \Theta)$, on a enfin la formule générale

$$\overset{1}{\nabla}_r v_s = (\mathcal{P}_{\Sigma\Sigma} \nabla \vec{h})_{rs} + (\mathcal{P}_{\Theta\Sigma} \nabla \vec{h})_{rs} + (\mathcal{P}_{\Sigma\Theta} \nabla \vec{w})_{rs} + (\mathcal{P}_{\Theta\Theta} \nabla \vec{w})_{rs}. \tag{9}$$

Cette formule s'étend sans difficulté à un tenseur d'ordre quelconque (7).

On remarquera que la projection $(\mathcal{P}_{\Sigma\Sigma} \nabla \vec{h})_{rs}$ n'est que la dérivée covariante transverse du champ $\vec{h}(x)$, et que les projections $\Theta\Sigma$, $\Sigma\Theta$, $\Theta\Theta$ s'expriment très simplement au moyen des éléments caractéristiques de la congruence C [*voir* (3), p. 382-384].

Dans une prochaine publication on généralisera les considérations précédentes à une variété presque produit $n' \times n''$ non riemannienne.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) Indices grecs variables de 1 à $n$; indices latins de 0 à $n$.

(2) C. CATTANEO, *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 318.

(3) C. CATTANEO, *Ann. Mat.*, 48, 1959.

(4) G. LEGRAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1335.

(5) A. LICHNEROVICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Cremonese, Rome, 1955.

(6) Le symbole $\nabla\vec{v}$ indique ici sous forme intrinsèque la dérivée covariante du vecteur $\vec{v}$.

(7) A. G. WALKER, *Proc. Symp. Pure Math.*, III. *Diff. Geom. Amer. Math. Soc.*, 1961.

(*Université de Rome.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution d'un système d'équations polynomiales. Méthodes du prolongement analytique et des moindres carrés.* Note (*) de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Henri Villat.

La première méthode se ramène à un prolongement analytique fonction d'une variable $\mu$ auxiliaire, introduite dans le système, de $\mu = 0$ où le nouveau système est aisément résoluble à $\mu = 1$ où il est identique au système donné. La deuxième méthode est basée sur la détermination et l'effacement successifs des minimums d'une suite de fonctions.

1. Notations et définitions. — Étant donné un système d'équations polynomiales on désigne par $Z = (z_i)$ la matrice colonne ayant pour éléments les $p$ inconnues du système :

$Z^k = (z_i^k)$ une des N solutions du système ($k = 1, 2, \ldots, N$);

$F(Z) = (f_j(Z))$ la matrice colonne ayant pour éléments les $n$ fonctions du système

$$M(Z) \equiv |F(Z)|^2.$$

On appelle degré global d'une fonction son degré par rapport à l'ensemble des inconnues.

G (X) étant un ensemble de fonctions quelconques, nous écrivons

$$\langle G(X + \Delta X) \rangle \equiv G(X) + \frac{dG}{dX}\Delta X.$$

Nous appellerons méthode de Newton modifiée la méthode d'itération qui consiste, connaissant une valeur approchée $Z_t$ de la solution $Z^k$, à lui donner, au lieu de l'accroissement $\Delta Z_t$ donné par l'application de la méthode de Newton, l'accroissement $2^{-r}\Delta Z_t$. Le nombre $r$ est le plus petit entier $\geqq 0$, tel que

$$|F(Z_t + 2^{-r}\Delta Z_t)| < |F(Z_t)|.$$

2. Méthode du prolongement analytique ($n = p$). — *a. Calcul simultané de toutes les racines.* — $G(Z) = 0$ étant un système d'équations résolues, nous introduisons un paramètre auxiliaire $\mu$ en posant

$$F(\mu, Z) \equiv G(Z) + \mu(F(z) - G(Z)).$$

Nous calculons les fonctions $Z^k(\mu)$, solutions de $F(\mu, Z) = 0$, par prolongement analytique simultané de la variable $\mu$, de 0 à 1 le long de toutes les courbes $Z = Z^k(\mu)$.

Connaissant $Z^k(\mu_t)$ nous cherchons $Z^k(\mu_t + \Delta\mu_t)$. Plusieurs cas peuvent se présenter.

S'il n'existe pas une valeur $\mu'_t$ de $\mu$ telle que

$$\mu'_t \neq \mu_t + \Delta\mu_t, \qquad \frac{\partial F(Z, \mu'_t)}{\partial Z_t} = 0, \tag{1}$$

nous appliquons la méthode de Newton modifiée à la résolution de l'équation en Z $F(Z, \mu_t + \Delta\mu_t) = 0$, en itérant à partir de $Z = Z(\mu_t)$.

Si une valeur $\mu'_t$ existe, la courbe $Z = Z^k(\mu)$ peut présenter une singularité à $q$ feuillets pour $\mu = \mu'_t$. Il en est de même dans le cas de $(q - 1)$ autres fonctions $Z^h(\mu)$, $Z^l(\mu)$, ..., mais la fonction

$$(2) \qquad p^{k,h,l,\dots}(Z, \mu) \equiv (Z - Z^k(\mu))(Z - Z^h(\mu)) \dots$$

est un polynome en Z dont les coefficients sont des fonctions holomorphes de $\mu$ au voisinage de $\mu = \mu'_t$.

Posons $e \in (k, h, l, \dots)$.

Les solutions $Z^e(\mu_t + \Delta\mu_t)$ cherchées sont données d'une façon approchée par

$$(3) \qquad \langle p^{k,h,l,\dots}(Z, \mu_t + \Delta\mu_t \rangle = 0.$$

On obtient la fonction du premier membre de (3) d'une façon approchée, à partir de $P^{k,h,l\dots}(Z, \mu_t + \Delta\mu_t)$, en remplaçant chacun des facteurs de cette dernière fonction [voir l'égalité (2)] par $\langle Z - Z^e(\mu_t + \Delta\mu_t) \rangle$.

Le coefficient $dZ^e/d\mu_t$ de $\langle Z - Z^e(\mu_t + \Delta\mu_t) \rangle$ est donné par la résolution du système $dF(Z^e, \mu_t) = 0$.

La fonction $Z(\mu)$ peut encore présenter un pôle au voisinage de $\mu = \mu_t$, pour $\mu = \pi$. Le développement en série de Taylor de $Z^k(\mu)$ est remplacé par le développement en fractions continues résultant qui est valable pour $\mu < \pi$ et $\mu > \pi$.

Dans les deux derniers cas, la méthode de Newton modifiée améliore ensuite les solutions.

*b. Calcul successif des racines.* — Étudions en particulier le cas des systèmes d'équations réelles aux inconnues réelles. On se donne *a priori* deux ensembles $X^1$ et $X^2$ ayant un élément commun $x_1$. Aux matrices $X^1$ et $X^2$ correspondent les matrices $F(X^1)$ et $F(X^2)$.

Supposons, pour $i \neq j$,

$$|f_i(X^1)| \neq 0, \qquad |f_i(X^2)| \neq 0, \qquad |f_i(X^1) f_j(X^2) - f_i(X^2) f_j(X^1)| \neq 0.$$

Nous formons les systèmes de $(n - 1)$ équations

$$G_1(X) \equiv f_i(X^1) F(X) - f_i(X) F(X^1) \equiv G_1(x_1, T) = 0,$$
$$G_2(X) \equiv f_i(X^2) F(X) - f_i(X) F(X^2) \equiv G_2(x_1, T) = 0,$$

où

$$T \equiv (x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Nous supposons, de plus, que pour chaque valeur de $x_1$, les systèmes $G_1 = 0$, $G_2 = 0$ ont une solution réelle unique. Nous leur appliquons la méthode de prolongement analytique précédente, $x_1$ jouant le rôle du paramètre $\mu$ et T celui de la matrice des inconnues. Nous trouvons ainsi successivement toutes les solutions du système chaque fois que $T_1(x_1) = T_2(x_1)$.

3. Méthode des moindres carrés ($n \geq p$). — Dans le système de coordonnées (Z, U), la fonction M (Z) est représentée par la surface U = M (Z).

Nous cherchons les minimums de M (Z), les minimums égaux à zéro donnant les solutions cherchées. Nous appliquons la méthode de Newton modifiée à la résolution de l'équation M (Z) = 0. Cette méthode nous détermine sur la surface U = M (Z) une suite de points tels que M (Z) décroisse. Nous obtenons ainsi un minimum M ($Z_0$) qui n'est pas forcément nul.

Désignons par $R_1$ (Z) le polynome somme de M ($Z_0$) et des monomes de degré global positif minimal du développement en série de Taylor de M (Z) en fonction de $Z - Z_0$. Nous cherchons alors un minimum de

$$M_1(Z) \equiv \frac{M(Z)}{R_1(Z)}.$$

La forme de la surface U = $M_1$ (Z) diffère peu de celle de la surface U = M (Z), sauf au voisinage de $Z = Z_0$. En dehors de cette région les minimums nuls de $M_1$ (Z) sont ceux de M (Z) et les minimums non nuls de $M_1$ (Z) diffèrent peu de ceux de M (Z).

Nous effectuons une suite de telles opérations

$$(M_{i-1}(Z) \to M_i(Z)), \qquad \text{où} \quad M_i(Z) \equiv \frac{M_{i-1}(Z)}{R_i(Z)}.$$

Deux cas peuvent se présenter :

La fonction $M_i$ (Z) n'admet pas de minimums au voisinage de $Z = Z_{i-1}$, nous trouvons alors un minimum $M_i(Z_i)$ tel que $Z_i \neq Z_{i-1}$.

La fonction $M_i$ (Z) admet un minimum au voisinage de $Z = Z_{i-1}$; on démontre que la suite des fonctions $M_t$ (Z), où $t > i$, tend vers une fonction qui n'admet pas de minimums au voisinage de $Z = Z_{i-1}$.

Une variante de la méthode consiste à prendre pour monomes de $R_i$ (Z) une somme de monomes de même degré global pair quelconque, dont les coefficients sont eux-mêmes quelconques.

(*) Séance du 25 février 1963.

*(C. N. R. S.)*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Généralisation du théorème de Lindeberg-Feller au cas de la dimension infinie.* Note (*) de MM. **Nodar Kandelaki** et **Vjacheslav Sazonov**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Des travaux antérieurs, notamment [(1), (2), (3)] ont étudié le problème de l'extension du théorème limite central aux éléments aléatoires à valeurs dans les espaces de dimension infinie. En continuant ces études, nous avons établi un théorème analogue à celui de Lindeberg-Feller, en supposant que les éléments aléatoires prennent leurs valeurs dans un espace de Hilbert.

2. Soient H un espace de Hilbert réel séparable, $\mathfrak{A}$ une $\sigma$-algèbre des sous-ensembles boréliens de H et $(\Omega, S, P)$ un espace de probabilités. Comme d'habitude, nous comprenons par « élément aléatoire » une transformation mesurable de $\Omega$ dans H. L'élément aléatoire X définit la répartition des probabilités $Q_X$ sur $(H, \mathfrak{A})$ :

$$Q_X(E) = P(X^{-1}(E)) \qquad (E \in \mathfrak{A}).$$

Dans la suite, nous considérons seulement les éléments aléatoires X pour lesquels

$$E\|X\|^2 = \int_H \|h\|^2 Q_X(dh) < +\infty.$$

Si l'élément aléatoire X satisfait à cette condition, alors on sait qu'on a les propriétés suivantes :

*a.* l'espérance mathématique de X existe;

*b.* à la forme bilinéaire

$$[h, h'] = E\{\{(h, X) - E(h, X)\}\{(h', X) - E(h', X)\}\} \qquad (h, h' \in H),$$

il correspond une opération linéaire, symétrique, positive, complètement continue et à trace finie (4) $S_X$. L'opération $S_X$ est appelée la *m*-opération de l'élément aléatoire X. Dans la suite nous supposerons, sans restreindre la généralité, que les espérances mathématiques des éléments aléatoires considérés sont égales à zéro.

Rappelons que la répartition $\Phi$ sur $(H, \mathfrak{A})$ est appelée normale, si sa fonction caractéristique $\varphi(h)$ est égale à

$$\int_H \exp\{i(h, h')\}\Phi(dh') = \exp\left\{i(h, f) - \frac{1}{2}(Sh, h)\right\},$$

où $f$ est un élément quelconque de H et S une certaine S-opération.

3. Soient $\{X_k\}$ $(k = 1, 2, \ldots)$, une suite d'éléments aléatoires indépendants, $Y_k = \sum_{k=1}^{n} X_k$ et $\Phi$ une répartition normale centrée ayant la fonction

caractéristique $\exp\{-1/2\,(Sh,\,h)\}$. Si A est une opération linéaire bornée arbitraire, alors la $m$-opération de l'élément $AY_n$ est égale à $AS_{Y_n}A^*$ (ici $A^*$ dénote l'opération adjointe de A). Nous dirons que la suite des opérations linéaires bornées $\{A_n\}$ est normalisante ([5]) pour la suite $\{X_k\}$ par rapport à la S-opération S, si l'on a

$$B_n = A_n S_{Y_n} A_n^* \leqq S \qquad \text{pour tout } n = 1, 2, \ldots$$

et

$$\lim_{n\to\infty} (B_n h,\, h) = (Sh,\, h) \qquad \text{pour chaque } h \in H.$$

Soit $\{A_n\}$ une suite normalisante. Alors nous avons le

*Théorème.* — Les répartitions $Q_{A_n Y_n}$ convergent faiblement vers la répartition $\Phi$ et

$$\max_{1\leqq k\leqq n} P(\|A_n X_n\| \geqq \varepsilon) \to 0 \qquad (n\to\infty) \quad \text{quel que soit } \varepsilon > 0$$

(c'est-à-dire les variables aléatoires $\|A_n X_k\|$ sont uniformément infinitésimales) si et seulement si l'on a

$$\sum_{k=1}^{n} \int_{\|A_n h\|\geqq\varepsilon} \|A_n h\|^2 \, Q_{X_k}(dh) \to 0 \qquad (n\to\infty) \quad \text{pour chaque } \varepsilon > 0.$$

4. A l'exception du cas où tous les éléments aléatoires $Y_n$ ($n = 1, 2, \ldots$) prennent leurs valeurs dans le même sous-espace de dimension finie et où cette dimension est inférieure à celle du sous-espace engendré par les éléments propres de S, la suite normalisante existe toujours. On peut la choisir de façon que les opérations $B_n$, à partir d'un certain $n$, coïncident, soit avec S, soit avec une certaine opération « tronquée » de S. L'opération « tronquée » de S coïncide avec S dans un certain sous-espace engendré par un nombre fini d'éléments propres de S et est égale à o sur le complément orthogonal de ce sous-espace.

(*) Séance du 4 février 1963.

([1]) E. Mourier, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 13, 1953, p. 161-244.

([2]) R. Fortet et E. Mourier, *Studia Math.*, 15, 1955, p. 62-79.

([3]) Ю. В. Прохоров, Теория вероятн. и ее примен, 1, 1956, p. 177-238.

([4]) Il est convenu d'appeler de telles opérations des S-opérations.

([5]) C'est le Professeur Ju. V. Prokhorov qui a suggéré de normaliser les sommes partielles par des opérations linéaires.

PLANS D'EXPÉRIENCE. — *Sur une généralisation de la méthode de Yamamoto pour la construction de carrés latins orthogonaux.* Note (*) de M. **Roger Guérin**, présentée par M. Henri Villat.

1. Introduction. — La connaissance de carrés latins orthogonaux (c. l. o.) d'ordre U et V permet la construction de c. l. o. d'ordre $n = UV$ [1]. Permet-elle la construction de c. l. o. d'ordre $n = U + V$ ? Yamamoto [2] donne une méthode d'une telle construction dite « méthode d'extension », et l'applique aux carrés latins d'ordre $n = 4t + 2$, en vue de donner une démonstration de l'erreur de la conjecture d'Euler.

La référence [3] généralise les conditions d'applications de la méthode de Yamamoto et la présente Note exploite cette généralisation : trois propositions y figurent; celles-ci permettent de construire des couples de c. l. o. nouveaux. Cette Note contient également une démonstration simple de l'erreur de la conjecture d'Euler.

2. Rappel de la « méthode d'extension généralisée ». — 1° Considérons un anneau $\mathcal{A}_n$ et un carré latin cyclique sur $\mathcal{A}_n$

$$S(x, y) = \alpha x + \beta y \qquad (x, y \in \mathcal{A}_n);$$

il faut : $\alpha$, $\beta$, $\alpha + \beta$ *éléments réguliers de* $\mathcal{A}_n$.

Définissons $r$ diagonales $x - y = \gamma_i$ $(i = 1, \ldots, r)$.

Soit $\Delta = \{\delta_i\}$ $(i = 1, \ldots, r)$ un ensemble de $r$ nouveaux éléments.

On définit alors un nouveau carré latin $S^*$ d'ordre $n + r$ sur $\mathcal{A}_n \cup \Delta$, dit « $r$ extension » de $\mathcal{A}_n$, par $S^*$ :

$$\begin{array}{lll} S^*(x, y) = S(x, y) & \text{si } x, y \in \mathcal{A}_n & \text{et } x - y \neq \gamma_i, \\ S^*(x, y) = \delta_i & \text{si } x, y \in \mathcal{A}_n & \text{et } x - y = \gamma_i, \\ S^*(x, \delta_i) = (\alpha + \beta)x - \beta\gamma_{a(i)}, & & \\ S^*(\delta_i, y) = (\alpha + \beta)y - \alpha\gamma_{b(i)}, & & \\ S^*(\delta_i, \delta_j) = \text{carré latin sur } \Delta, & & \end{array}$$

$a(i)$ et $b(i)$ étant des permutations de $[1, r]$.

2° On définit un deuxième carré latin $S'^*$ de la même manière qu'en (1) avec la notation $'$ en choisissant :

$S'(x, y)$, *carré latin cyclique orthogonal à* $S(x, y)$;

$S'^*(\delta_i, \delta_j)$, *carré latin orthogonal à* $S^*(\delta_i, \delta_j)$,

*ce qui entraîne* $\alpha\beta' - \alpha'\beta$ *élément régulier de* $\mathcal{A}_n$.

La condition pour que $S^*$ et $S'^*$ soient orthogonaux est

$$(1) \qquad \boxed{\{A_1\gamma'_{a'(i)} + (1 - A_1)\gamma_{a(i)}\} \cup \{A_2\gamma_{b(i)} + (1 - A_2)\gamma'_{b'(i)}\} = \{\gamma_i\} \cup \{\gamma'_i\}}$$

en posant

$$A_1 = \frac{\beta'(\alpha + \beta)}{\alpha\beta' - \alpha'\beta}, \qquad A_2 = \frac{\alpha(\alpha' + \beta')}{\alpha\beta' - \alpha'\beta}.$$

Ce système a été étudié dans une Note précédente [4].

3. Application aux carrés latins de l'étude du système (1). — La condition $(n, 6) = 1$ peut être remplacée par une condition moins restrictive : si $n = \Pi\, p_i^{\alpha_{p_i}}$, $p_i$ premier, il suffit que $\alpha_2$ et $\alpha_3 \neq 1$.

Proposition 1. — *Si* $(n - r) = \Pi\, p_i^{\alpha_{p_i}}$, $\alpha_2$ *et* $\alpha_3 \neq 1$, $r = 3, 4, 5$; *si* $p \mid n - r$, *p premier* $\geqq N_r$, $N_3 = 7$, $N_4 = 11$, $N_5 = 13$, *alors on peut construire 2 c. l. o. par « r extension » de 2 c. l. o. cycliques d'ordre* $(n - r)$.

Proposition 2. — *Si* $(n - r) = \Pi\, p_i^{\alpha_{p_i}}$, $\alpha_2$ *et* $\alpha_3 \neq 1$, $r \geqq 7$; *si* $p \mid n - r$, *p premier et n vérifiant une des conditions suivantes :*

(1) $r = 2s$, $p \geqq 5$, $n - r \geqq 9(s - 1)$;

(2) $r = 3s$, $p \geqq 7$, $n - r \geqq 23(s - 1)$;

(3) $r = 5s$, $p \geqq 13$, $n - r \geqq 37(s - 1)$;

(4) $(r, 30) = 1$, $p \geqq 13$, $n - r \geqq 37[[r \mid 5] + 1]$,

*avec*

$$[r \mid 5] = \textit{partie entière de } r \mid 5,$$

*alors on peut construire 2 c. l. o. par « r extension » de 2 c. l. o. cycliques d'ordre* $(n - r)$.

*Exemple :* $n = 22$, on peut construire 2 c. l. o. par « 3 extension », « 5 extension » et « 7 extension » (les premiers et derniers résultats étant donnés par Yamamoto).

*Remarque* 1. — Pour $r = 4$, la proposition 2 est valable et devient

*Si* $(n - 4) = \Pi\, p_i^{\alpha_i}$, $\alpha_2$ *et* $\alpha_3 \geqq 2$; *si* $\exists\, p \mid n - 4$, *p premier* $\geqq 5$, $n \geqq 13$, *alors on peut construire 2 c. l. o. par « 4 extension » de 2 c. l. o. cycliques d'ordre* $n - 4$.

*Remarque* 2. — Dans la proposition 2 on a une borne inférieure de $n$ fonctions de $r$. Ceci peut être gênant pour construire des « $r$ extension » avec $n$ « pas très grand ». Pour $n = 74$, par exemple, les propositions 1 et 2 permettent de construire respectivement 2 c. l. o. par « 3 extension » et « 9 extension » (ce dernier résultat étant donné par Yamamoto).

On peut cependant construire 2 c. l. o. d'ordre 74 par « 7 extension », « 13 extension » et « 15 extension » grâce à la proposition suivante (moins immédiate comme application) :

Proposition 3. — *Si* $(n - r) = p_i^{\alpha_{p_i}}$, $\alpha_2$ *et* $\alpha_3 \neq 1$, $r \geqq 7$; *si* $\exists\, p \mid n - r$, *p premier, tel que dans* GF $(p)$ *une des conditions suivantes soit vérifiée :*

(1) $\exists$ X, *solution de* $X^2 + r - 1 = 0$

$$X \neq 0 \pm 1 \mp \ldots \pm r - 1;$$

(2) $\exists$ X, *solution de* $X^2 + 3 = 0$

$$X \neq \pm 1 \mp 3 \mp \ldots \pm 2r - 3,$$

$$X \neq \frac{2i}{r - 1} - 1, \quad \forall i = 0, 1, \ldots, r - 1,$$

$$X \neq 2j - 1, \quad \forall j \neq 0, 1, \ldots, r - 2,$$

*alors on peut construire 2 c. l. o. d'ordre $n$ par « $r$ extension » de 2 c. l. o. cycliques d'ordre $n - 2$.*

4. Démonstration de l'erreur de la conjecture d'Euler. — On va montrer qu'il existe 2 c. l. o. pour tout nombre de forme

$$4t+2 = 2\Pi p_k^{\alpha_{p_k}} \qquad (p_k \geqq 3);$$

N ($u$) désignant le nombre de c. l. o. existants d'ordre $u$, on a

$$\text{(R)} \qquad N(u, v) \geqq \inf[N(u), N(v)] \quad (^1).$$

Désignons par $p = \inf(p_k)$.

1er *cas :* $p > 3$. — La relation (R) entraîne qu'il existe 2 c. l. o. d'ordre $4t+2$ s'il existe 2 c. l. o. d'ordre $2p$.

Dans ce cas, on peut toujours construire 2 c. l. o. d'ordre $2p$ par « 2 extension » de 2 c. l. o. cycliques d'ordre $2p - 3$. En effet,

$$2 \times 2p - 3, \qquad 3 \times 2p - 3,$$

il suffit de montrer que $2p - 3$ est divisible par un premier $p' \geqq 7$ d'après la proposition 1.

Or on ne peut avoir $2p - 3 = 5^q$, car $2p = 5^q + 3$ est un nombre qui se termine par 28, ce qui entraînerait $2 \mid p$; en conséquence, il existe un premier $p' \geqq 7$ qui divise $2p - 3$.

2e *cas :* $p = 3$, alors

$$4t+2 = 2.3^{\alpha_3}\Pi p_k^{\alpha_{p_k}} \qquad (p_k \geqq 5,\ \alpha_3 \neq 0).$$

S'il existe un seul $\alpha_{p_k} \neq 0$ ($p_k \geqq 5$) dans la décomposition, la démonstration est la même que précédemment en appliquant la relation (R). Reste à envisager les cas où $4t+2 = 2.3^{\alpha_3}$ :

$\alpha_3 = 1$, il y a impossibilité (cas $n = 6$);

$\alpha_3 = 2 \Rightarrow 4t+2 = 18$, d'après la proposition 1 on sait construire 2 c. l. o. par « 5 extension »;

$\alpha_3 > 2$, on écrira $4t+2 = 2.3^2.3^{\alpha_3-2}$ et l'on appliquera la relation (R).

5. Conséquence des propositions :

1° Deux c. l. o. ainsi obtenus par « $r$ extension » ne possèdent pas la propriété $D_0$ définie par Bose (les deux carrés latins se déduisent l'un de l'autre par permutation de ligne ou de colonne).

2° Deux c. l. o. d'ordre $n$ obtenus par « $r$ extension » ne contiennent pas d'autres sous-c. l. o. que les deux sous-c. l. o. d'ordre $r$ si $n - r$ est de forme $p'$;

$\mathcal{C}_n$ désignant l'ensemble des carrés latins d'ordre $n$, $C_n^r \in \mathcal{C}_n$ obtenu par « $r$ extension » et $(n - r)$ de forme $p'$;

$\mathcal{R}_1$ étant la relation d'équivalence $C_n \mathcal{R}_1 C'_n$ si $C_n$ et $C'_n \in \mathcal{C}_n$ sont isomorphes, alors $C_n^{r_1}$ et $C_n^{r_2}$ ne peuvent être dans une même classe de $\mathcal{C}_n/\mathcal{R}_1$ si $r_1 \neq r_2$.

3° Le nombre de carrés latins d'ordre $n$, non isomorphes, possédant au moins un carré latin orthogonal tend vers $\infty$ avec $n$.

Si A et A′ sont 2 c. l. o., tout carré latin $A_1$ isomorphe à A, possède 1 c. l. o. $A'_1$ isomorphe à A′ par le même isomorphisme.

Autrement dit : le nombre de classes de $\mathcal{C}_n/\mathcal{R}_1$, dont les éléments possèdent au moins 1 c. l. o., tend vers $\infty$ avec $n$.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) Mac Neish, *Ann. Math. Stat.*, 23, 1952, p. 221-227.

(2) Yamamoto, *Bull. Inst. Int. Stat.*, 1961, p. 73.

(3) Barra Guérin, *Extension des carrés latins cycliques* (*Publ. de l'I. S. U. P.*, sous presse).

(4) Guérin, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 583.

DYNAMIQUE DES GAZ. — *Sur l'interaction de deux ondes de choc se propageant dans la même direction.* Note (*) de MM. **Raymond Marchal** et **Pierre Servanty**, présentée par M. Henri Villat.

On considère dans toute sa généralité le problème de l'écoulement unidimensionnel résultant de l'interaction de deux ondes de choc se propageant dans la même direction et l'on montre que la nature des phénomènes est fonction de l'hypothèse faite sur la valeur du rapport des chaleurs spécifiques du fluide. On en tire une conclusion concernant les expériences d'analogie hydraulique.

On admet généralement que la configuration résultant de l'interaction de deux ondes de choc se propageant dans la même direction comporte, selon la figure 1 *a* : une onde de choc transmise et un train d'ondes de détente réfléchies, séparés par une onde-cloison.

Nous allons montrer que cette configuration n'est pas la seule concevable.

1. Repérons les états du fluide par les indices de la figure 1 *a* et notons ($v$, vitesses; $p$, pressions; $a$, célérités du son; $\gamma$, rapport des chaleurs spécifiques) :

$$\frac{p_1}{p_0}=P_1,\qquad \frac{p_2}{p_1}=P_1,\qquad \frac{p_3}{p_0}=P_3,\qquad \frac{\gamma+1}{\gamma-1}=\mu.$$

On a

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{v_1}{a_0}=\frac{\mu-1}{\sqrt{\mu+1}}\,\frac{P_1-1}{\sqrt{\mu P_1+1}}, &&\frac{a_1}{a_0}=\sqrt{\frac{P_1^2+\mu P_1}{\mu P_1+1}};\\ &\frac{v_2-v_1}{a_1}=\frac{\mu-1}{\sqrt{\mu+1}}\,\frac{P_2-1}{\sqrt{\mu P_2+1}}, &&\frac{v_3}{a_0}=\frac{\mu-1}{\sqrt{\mu+1}}\,\frac{P_3-1}{\sqrt{\mu P_3+1}}.\end{aligned}\right.$$

On en déduit :

$$(2)\quad \frac{v_2}{a_0}=\frac{\mu-1}{\sqrt{\mu+1}}\,\frac{P_2-1}{\sqrt{\mu P_2+1}}\sqrt{\frac{P_1^2+\mu P_1}{\mu P_1+1}}+\frac{\mu-1}{\sqrt{\mu+1}}\,\frac{P_1-1}{\sqrt{\mu P_1+1}}.$$

2. En écrivant que l'onde (ou le train d'ondes) réfléchie porte le rapport de pression $P_3/P_1P_2$ et engendre l'accroissement de vitesse $(v_3-v_2)$, on obtient l'équation déterminant $P_3$ en fonction de $P_1$, $P_2$ et $\mu$.

Cette équation se simplifie dans les cas particuliers où $P_1$ ou $P_2$ sont proches de l'unité.

En posant $P_1$ quelconque,

$$P_2=1+\varepsilon,\qquad \frac{p'_3}{p_2}=1+\alpha,\qquad P_3=P_1(1+\beta),$$

on trouve

$$\beta=\frac{2}{1+A}\varepsilon,\qquad \alpha=\frac{1-A}{1+A}\varepsilon,$$

avec

$$A=\frac{\sqrt{\mu+1}}{2}\sqrt{\frac{P_1}{P_1+\mu}\,\frac{\mu P_1+2+\mu}{\mu P_1+1}}.$$

Si l'on prend $P_2$ quelconque,

$$P_1 = 1 + \varepsilon, \qquad \frac{p'_3}{p_2} = 1 + \alpha, \qquad P_3 = P_1(1 - \beta),$$

on trouve

$$\beta = \frac{1 + B}{1 + A}\varepsilon, \qquad \alpha = \frac{B - A}{1 + A}\varepsilon,$$

A ayant la signification précédente où $P_1$ est remplacé par $P_2$ et

$$B = \frac{1}{\sqrt{P_2^2 + \mu P_2}}\left(\frac{P_2 - 1}{\sqrt{1 + \mu}} + \sqrt{\mu P_2 + 1}\right).$$

On montre facilement que $B < 1$, d'où la proposition :

*L'onde résultant de l'interaction d'une onde de choc et d'une onde faible circulant dans le même sens est plus forte si l'onde faible suit l'onde forte.*

Le tableau donne le résultat de ces calculs si $\gamma = 1,4$.

| | Cas 1. | | | Cas 2. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| P. | A. | $\frac{\beta}{\varepsilon}$. | $\frac{\alpha}{\varepsilon}\cdot 10^3$. | B. | $\frac{\beta}{\varepsilon}$. | $\frac{\alpha}{\varepsilon}\cdot 10^3$. |
| 1........ | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 2........ | 1,017 | 0,9916 | − 8,428 | 0,9958 | 0,9895 | − 10,480 |
| 3........ | 1,045 | 0,978 | − 22 | 0,9843 | 0,9703 | − 29,662 |
| 4........ | 1,071 | 0,9657 | − 34,283 | 0,9698 | 0,9511 | − 48,845 |
| 6........ | 1,1125 | 0,9467 | − 53,254 | 0,9395 | 0,9181 | − 81,860 |
| 8........ | 1,143 | 0,9333 | − 66,729 | 0,9114 | 0,8919 | −108,063 |
| 10........ | 1,166 | 0,9234 | − 76,64 | 0,8863 | 0,8709 | −129,099 |
| 50........ | 1,279 | 0,8776 | −122,422 | 0,6778 | 0,7362 | −263,773 |
| 100........ | 1,3 | 0,8696 | −130,435 | 0,6014 | 0,6962 | −303,717 |
| ∞........ | 1,323 | 0,8609 | −139,044 | 0,3779 | 0,5931 | −406,823 |

3. La formule donnant $\alpha$ dans le premier cas montre que, selon $A < 1$ ou $> 1$, l'onde réfléchie sera de détente ou de compression. On trouve que ce dernier cas se réalise toujours si $\mu \leq 3$ ($\gamma \geq 2$) et, si $\mu > 3$ ($\gamma < 2$), quand $P_1 < 4/[\mu(\mu - 3)]$. Dans ce cas la figure est du type 1 c.

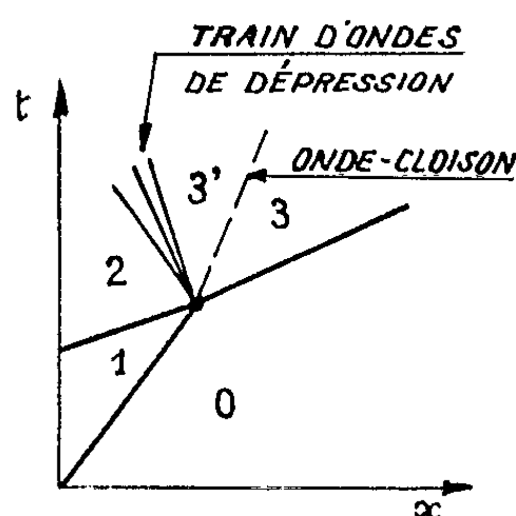



Fig. 1 a.

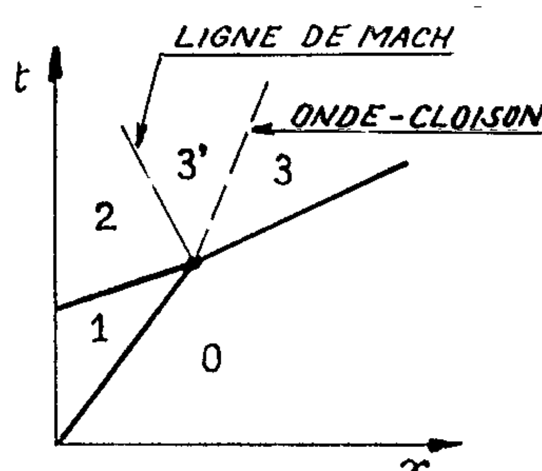



Fig. 1 b.

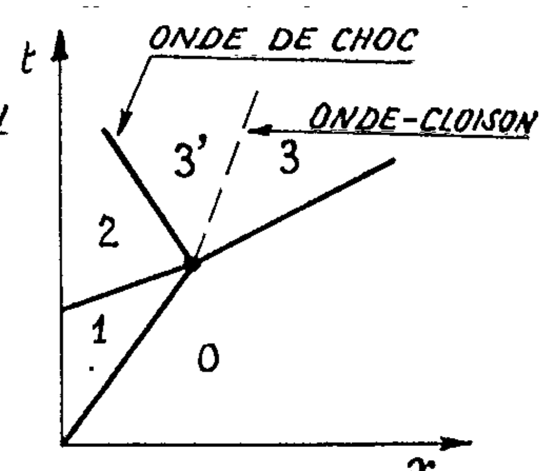



Fig. 1 c.

4. On est alors conduit à généraliser au cas où $P_1$ et $P_2$ sont quelconques. Les valeurs limites de $P_1$ et $P_2$ associées à chaque valeur de $\mu$ correspondent au cas, où selon la figure 1 *b*, l'onde réfléchie se ramène à une ligne de Mach. Ce cas particulier s'exprime par les relations

$$P_1 P_2 = P_3, \qquad \frac{c_2}{a_0} = \frac{c_3}{a_0}.$$

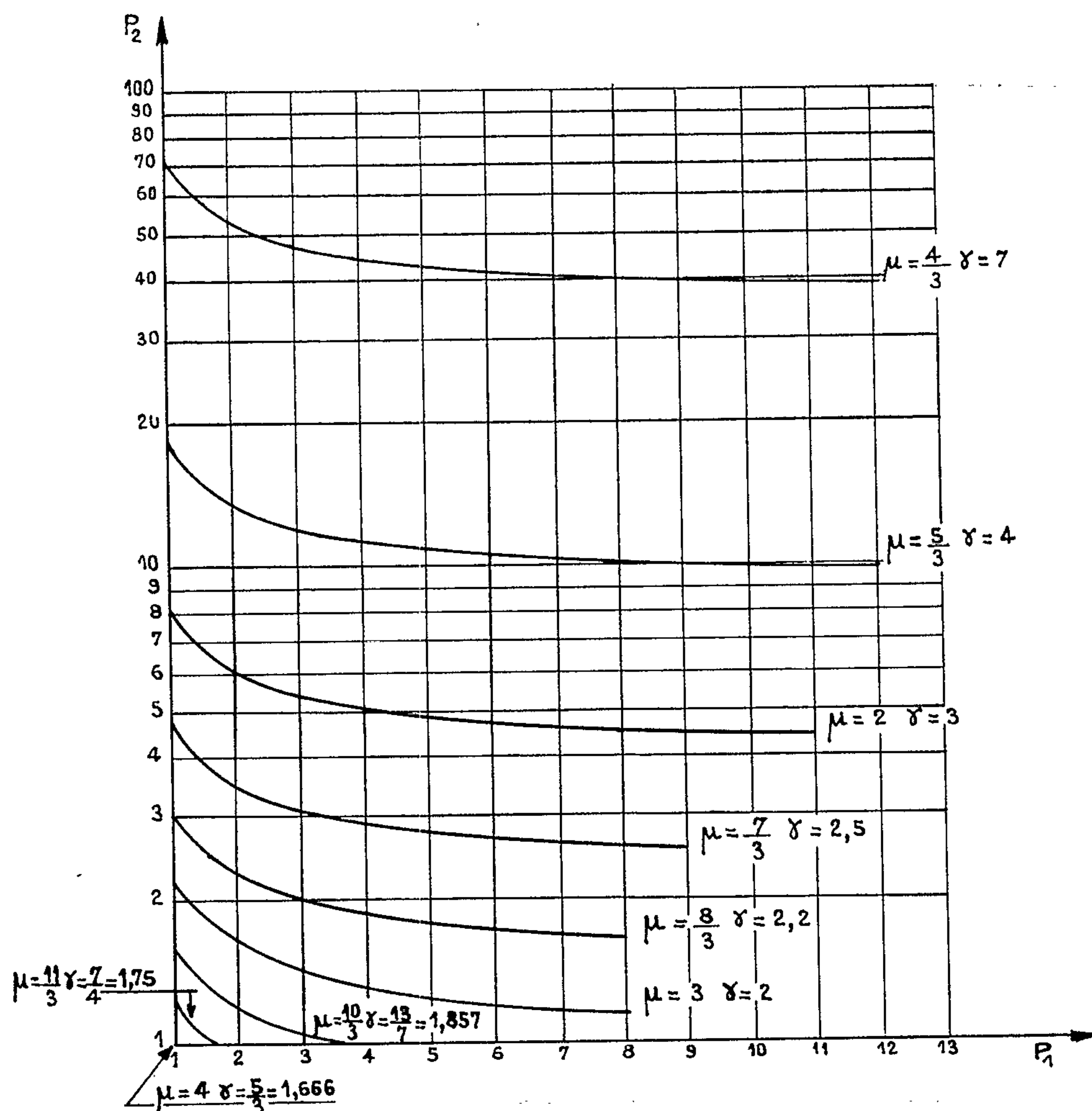



Fig. 2.

En remplaçant $P_3$ par $P_1P_2$ dans (1) et en égalant à (2), on trouve

$$(P_1P_2-1)^2(P_1-1)^2(P_2-1)^2\mu P_1[P_1P_2^2\mu^3-2P_1P_2^2\mu^2+(P_1P_2^2-4P_1P_2-4P_2)\mu-4]=0.$$

On constate alors qu'outre les cas évidents : $P_1 = 1$, $P_2 = 1$, $P_2 = 1/P_1$, $P_1 = 0$ et le cas très particulier $\mu = 0$ ($\gamma — = 1$), le déferlement peut, lorsque le terme entre crochets s'annule, se produire sans réflexion, c'est-à-dire en donnant une onde résultante $P_3$ d'intensité égale au produit $P_1P_2$ des intensités des deux ondes incidentes. Cette condition, du premier

degré en $P_1$, permet de tracer la figure 2 où $\mu$ (c'est-à-dire $\gamma$) est pris comme paramètre. La zone comprise entre chaque courbe et les axes de coordonnées correspond, selon le paragraphe 3, aux cas où l'onde réfléchie est une onde de choc. Il est remarquable de noter que la valeur limite de $\mu$ permettant l'apparition du choc réfléchi vaut 4 qui correspond à la valeur $\gamma = 5/3$ des gaz monoatomiques. On peut alors se demander si les figures 1 *b*, *a fortiori* 1 *c*, ne comporteraient pas une contradiction d'ordre thermodynamique.

En calculant la différence des entropies entre les états 3 et 2 (*fig.* 1 *b*), on trouve que cette expression est du signe de $(\mu^2 - \mu)(P_2 - 1)(P_1 - 1)(P_1 P_2 - 1)$, donc positive, ce qui ne comporte aucune contradiction.

5. Il faut alors considérer avec attention les résultats des calculs faits avec des gaz fictifs où $\gamma = -1$ ou 3 et l'interprétation des expériences basées sur l'examen des ondes de surface d'un liquide dans un canal de section droite rectangulaire. L'analogie avec l'écoulement d'un gaz supposerait pour ce dernier $\gamma = 2$ et l'on voit que les enseignements de l'expérience hydraulique ou des calculs susvisés peuvent, dans certains cas, tromper sur la nature des phénomènes réels.

(*) Séance du 25 février 1963.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Formation et évolution d'une onde de choc dans l'air raréfié.* Note (*) de Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Le travail ci-après a été effectué à l'aide de la cinématographie ultra-rapide, dans un tube de choc, en utilisant uniquement de l'air.

Des montages optiques et un appareillage électronique appropriés ont permis de mesurer les vitesses de l'onde de choc entre les extrémités de plusieurs tronçons du tube et de mesurer, le cas échéant, leurs variations avec une précision dépendant moins de l'appareillage que de la forme du phénomène.

Nous avons pu mettre en évidence, à côté du rôle connu du *rapport* des pressions initiales de part et d'autre de la membrane, le rôle de la *différence* de ces pressions, et constater que la raréfaction de l'air dans la chambre à basse pression conditionne notablement la durée de formation, et l'évolution, de l'onde de choc.

2. La figure 1 donne, à titre d'exemple, les vitesses mesurées entre les sections limitant trois tronçons du tube utilisé. Le rapport des pressions initiales était de 93 ou de 3,6. Dans ces deux cas, on a fait varier la différence entre haute et basse pressions. On calculait, d'autre part, la vitesse théorique en utilisant les formules classiques qui ne font intervenir que le rapport des pressions.

*Premier cas :* $P_H/P_B = 93$ ; vitesse calculée de l'onde de choc : 80 420 cm/s.

Tableau I.

| Tronçon. | Vitesses expérimentales (cm/s). (1) $P_H - P_B = 5,934 + 0,989\ P_{at}$. | (2) $P_H - P_B = 0,989 + 0,989\ P_{at}$. | Différences entre (1) et (2). |
|---|---|---|---|
| MW | 77 187 | 72 950 | 4 237 |
| MA | 73 620 | 64 400 | 9 220 |
| AB | 77 179 | 72 889 | 4 290 |
| BW | 78 169 | 75 593 | 2 576 |

$P_H$, pression initiale dans la chambre haute pression ;
$P_B$, » dans la chambre basse pression ;
$P_{at}$, pression atmosphérique à la température du jour de l'expérience, en kgp/cm².

Dans ce premier cas (tableau I), on constate que :

1° toutes les vitesses mesurées dans les divers tronçons du tube sont inférieures à la valeur calculée ;

2° la vitesse de l'onde de choc augmente à mesure que le tronçon considéré s'éloigne de la membrane ;

3° lorsque la différence des pressions dans les chambres est plus faible, les pressions diminuant à rapport constant, les vitesses sont toujours diminuées ;

4° la différence de vitesse, en passant de la loi (1) à la loi (2), décroît à mesure que le tronçon considéré du tube s'éloigne de la membrane.

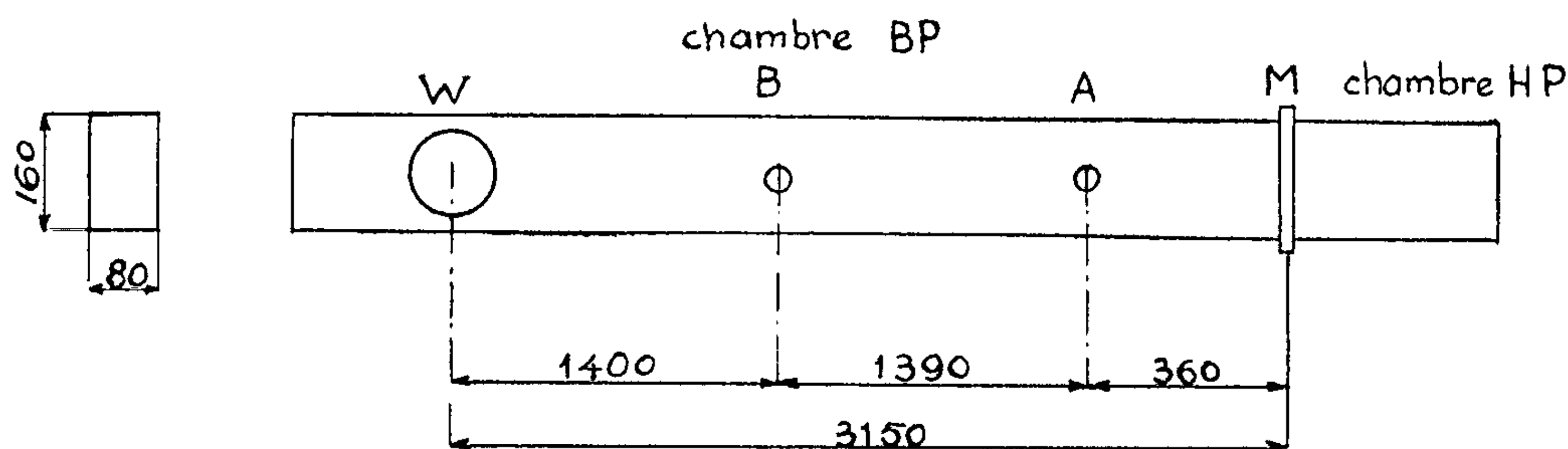
*Deuxième cas* : $P_H/P_B = 3{,}6$; vitesse calculée de l'onde de choc : 44 949 cm/s.

TABLEAU II.

| Tronçon. | Vitesses expérimentales (cm/s). (1) $P_H - P_B = 2{,}6$ Pat. | (2) $P_H - P_B = 0{,}72$ Pat. | Différences entre (1) et (2). |
|---|---|---|---|
| MW | 44 416 | 42 700 | 1 716 |
| MA | 43 269 | 40 090 | 3 179 |
| AB | 45 027 | 41 430 | 3 576 |
| BW | 44 122 | 44 782 | − 660 |

Dans ce second cas (tableau II), on constate que :

1° les vitesses mesurées dans les divers tronçons du tube sont inférieures ou sensiblement égales à la valeur calculée;




2° *a*. lorsqu'on opère avec de fortes pressions, la vitesse de l'onde de choc augmente lorsqu'on s'éloigne de la membrane, puis diminue plus loin légèrement;

*b*. sous de faibles pressions, cette vitesse augmente lorsqu'on s'éloigne de la membrane;

3° les vitesses sous faibles pressions sont, dans l'ensemble, plus faibles;

4° leur différence, en partant de la loi (1) à la loi (2), n'est pas uniforme le long du tube.

3. De l'ensemble des mesures effectuées, et dont deux exemples seulement sont présentés ici, on peut actuellement dégager les conclusions suivantes.

Pour un rapport constant des pressions initiales, la vitesse de l'onde de choc diminue avec la pression de la chambre de détente, et ce ralentissement paraît attribuable, d'une part, à la présence d'une couche limite et, d'autre part, à la diminution de la masse d'air mise en jeu. Mais, étant donnée la faible longueur du tube, ces effets restent peu nets lorsqu'on s'éloigne de la membrane, comme on le constate notamment dans le

deuxième cas ci-dessus. Par contre, la vitesse de l'onde est toujours plus faible au départ (tronçon MA), et ceci se rattache à un délai de formation de l'onde de choc, délai qui croît avec la raréfaction de l'air.

La formation de l'onde dans le tube de choc est donc un phénomène complexe. Sa vitesse ne se fixe pas immédiatement après l'éclatement de la membrane, et son régime n'est atteint qu'après un certain temps.

(*) Séance du 25 février 1963.

*(Centre de Recherches physiques du C. N. R. S., Marseille.)*

AÉRONAUTIQUE. — *Sur quelques caractéristiques du fonctionnement au point fixe des machines à effet de sol.* Note (*) de MM. **André L. Jaumotte** et **André Kiedrzynski**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Les auteurs considèrent le vol stationnaire de machines à effet de sol à jet périphérique simple. Se basant sur la loi de variation du coefficient d'amplification en raison inverse de l'altitude relative, ils établissent que les puissances statique et dynamique du jet par unité de force portante sont des fonctions linéaires de l'altitude relative. Ils montrent ensuite que le rendement interne de la plate-forme est fonction uniquement de l'altitude relative L'ensemble des formules données permet le calcul rapide du débit, de la puissance par unité de force portante et du rendement interne d'une plate-forme pour toute altitude relative, en fonction du coefficient de qualité au point fixe et des caractéristiques géométriques de l'engin.

Considérons une machine à effet de sol à jet périphérique en vol au point fixe. Les notations principales sont définies à la figure 1. Adoptons l'hypothèse du jet mince. Nous avons établi dans une Note antérieure [1] que le coefficient d'amplification A (rapport de la charge F au débit de quantité de mouvement du jet $R = \rho S_j v_j^2$) est en raison inverse de l'altitude relative de fonctionnement $h/D_e$ ($D_e$, diamètre équivalent). On a $Ah/D_e = C$. La constante C a été appelée coefficient de qualité au point fixe.

1. *Calcul du débit.* — On a $Ah/D_e = Fh/RD_e = Fh/\rho S_j v_j^2 D_e = C$, d'où

$$\frac{Q^2}{F} = \frac{S_j}{\rho C}\frac{h}{D_e}. \tag{1}$$

Cette formule permet de calculer le débit pour toute valeur de F; elle montre en outre que *pour une géométrie donnée le groupement* $Q^2/F$ *est fonction uniquement de l'altitude relative.*

2. *Puissance par unité de charge.* — La puissance W contenue dans le jet vaut $W = Qp_{tj}$, $p_{tj}$ étant la pression d'arrêt effective $\Delta p_j + (\rho v_j^2/2)$ à la sortie de la fente. On peut séparer la puissance en un terme statique et un terme dynamique : $W = W_s + W_d = Q[\Delta p_j + (\rho v_j^2/2)]$.

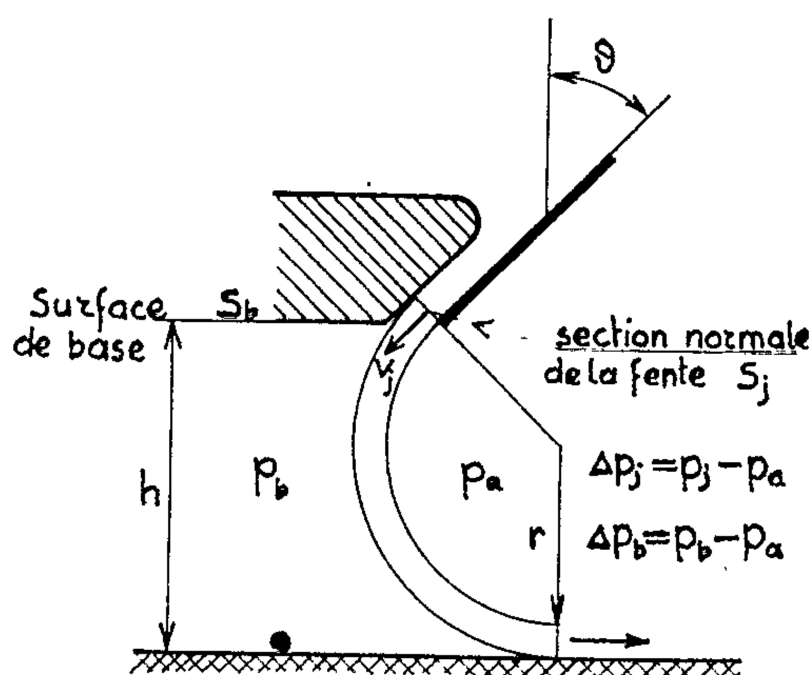



Fig. 1.

Examinons d'abord la puissance dynamique : $W_d = Q\rho v_j^2/2 = \rho S_j v_j^3/2$. *La puissance dynamique par unité de charge vaut*

$$w_d = \frac{W_d}{F} = \frac{\rho S_j v_j^3}{2F} = \frac{\rho S_j v_j^3}{2AR} = \frac{v_j}{2A},$$

soit

$$(2) \qquad w_d = \frac{v_j}{2C}\frac{h}{D_e} = \frac{Q}{2CS_j}\frac{h}{D_e} \quad \text{ou} \quad \frac{w_d}{Q} = \frac{1}{2CS_j}\frac{h}{D_e} = K\frac{h}{D_e},$$

K étant une constante pour une géométrie donnée de l'appareil.

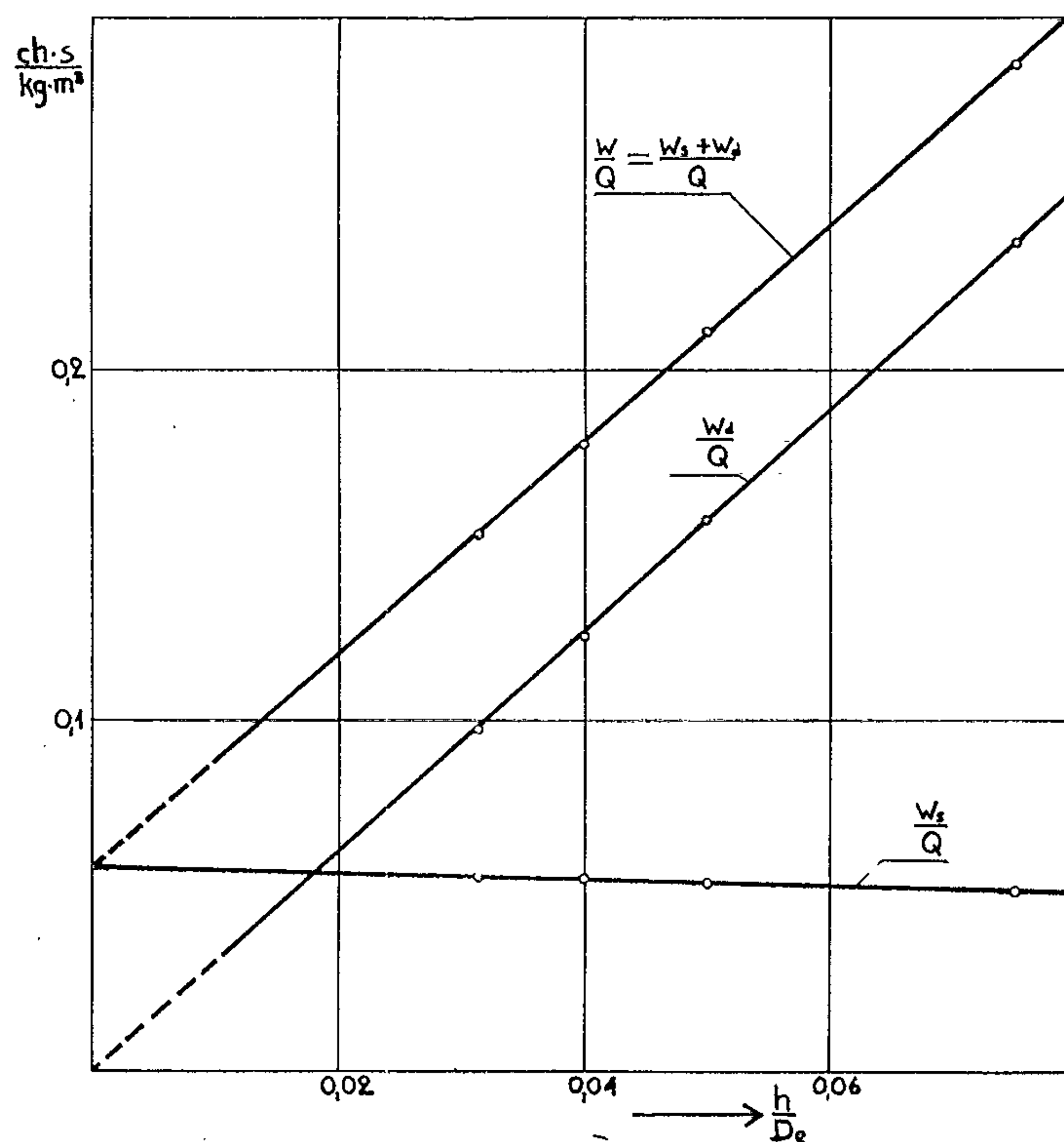



Fig. 2.

La figure 2 donne la confirmation expérimentale de cette relation.

Considérons à présent *la puissance statique du jet par unité de charge* : $w_s = Q\Delta p_j/F$. Dans l'hypothèse du jet mince on a $\Delta p_j = \Delta p_b/2$. Le théorème de la quantité de mouvement appliqué à l'engin donne, en projection sur la direction verticale, avec les notations définies à la figure 1 : $\Delta p_b = (F - R\cos\theta)/S_b$. On a donc

$$(3) \qquad \frac{w_s}{Q} = \frac{1}{2S_b}\left(1 - \frac{\cos\theta}{A}\right) = \frac{1}{2S_b}\left(1 - \frac{\cos\theta}{C}\frac{h}{D_e}\right) = K' - K''\frac{h}{D_e}.$$

On trouve à la figure 2 la confirmation expérimentale de cette formule pour un modèle d'angle $\theta = 45°$.

*La puissance totale du jet par unité de charge* vaut donc

$$(4)\qquad \frac{w}{Q} = \frac{w_s + w_d}{Q} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{S_b} + \frac{1}{C}\,\frac{h}{D_e}\left(\frac{1}{S_j} - \frac{\cos\theta}{S_b}\right)\right] = K' + (K - K'')\,\frac{h}{D_e}.$$

La formule (4) montre que pour une géométrie donnée la *puissance du jet par unité de charge et par unité de débit est une fonction linéaire de l'altitude relative* (voir *fig.* 2).

3. *Rendement interne.* — La puissance contenue dans le fluide à la sortie du ventilateur est supérieure à la puissance du jet à cause des pertes

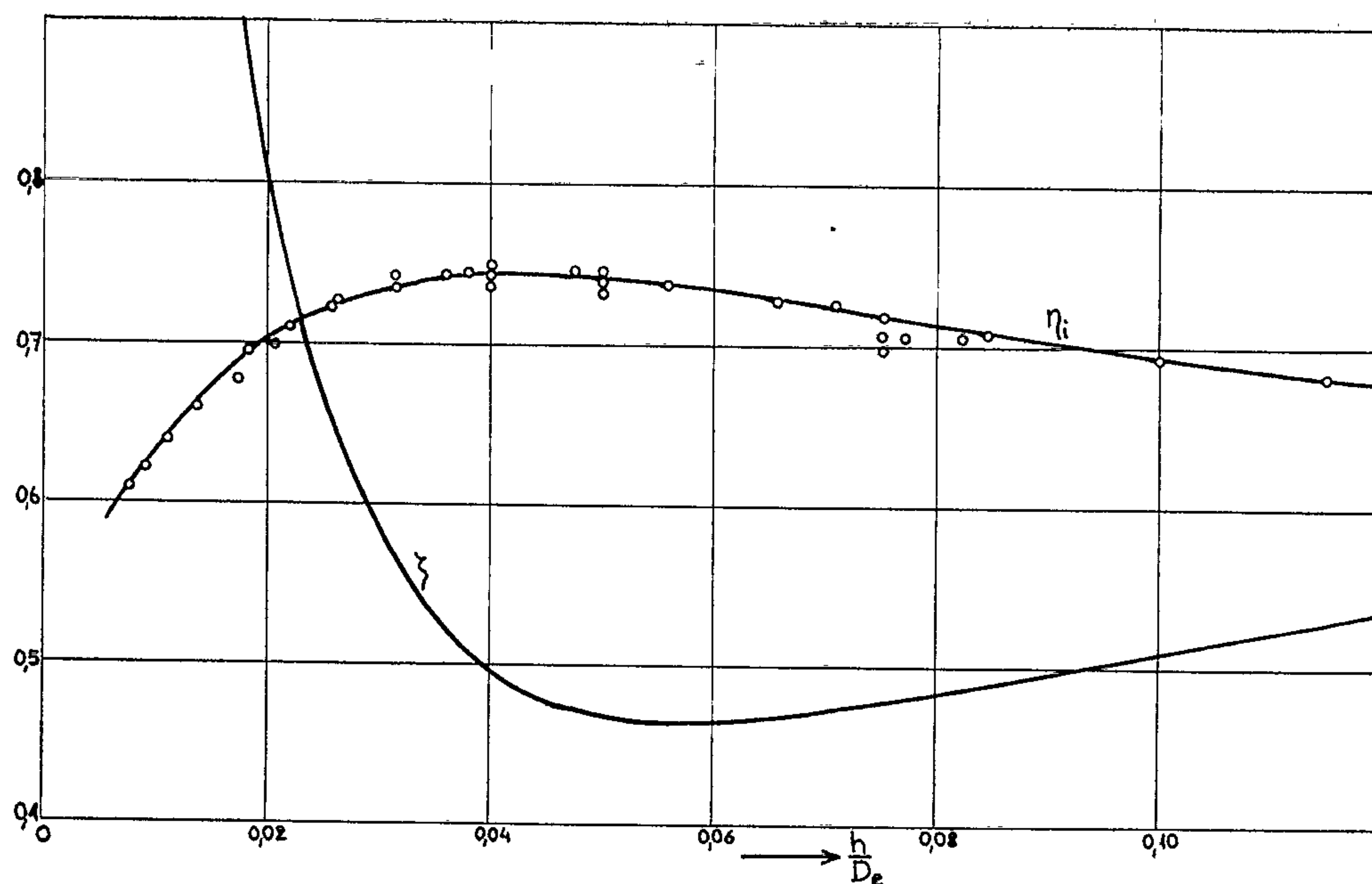



Fig. 3.

internes de la plate-forme. La perte interne par unité de force portante peut être mise sous la forme $\zeta w_d$, $\zeta$ étant un coefficient de perte caractéristique de l'écoulement interne de la plate-forme.

Le rendement interne $\eta_i$ est défini par

$$(5)\qquad \eta_i = \frac{w}{w + \zeta w_d} = \frac{1}{1 + \zeta\dfrac{w_d}{w}}, \qquad \text{avec} \quad \frac{w}{w_d} = 1 + \frac{S_j}{S_b}\left(\frac{C}{\dfrac{h}{D_e}} - \cos\theta\right).$$

On constate que, pour une géométrie donnée, le rapport $w/w_d$ ne dépend que de l'altitude relative. Si l'on admet qu'il en est de même pour $\zeta$, la formule (5) montre que le rendement interne dépend uniquement de cette même altitude relative. La figure 3 fournit la confirmation expérimentale de cette propriété : elle donne le rendement mesuré et le coefficient $\zeta$ (déterminé à partir du rendement) en fonction de $h/D_e$ pour le modèle qui a fait l'objet de nos essais.

L'ensemble des formules (1) à (5) permet un calcul rapide des principales caractéristiques au point fixe d'une plate-forme volante en fonction de son altitude relative. Ces formules sont en accord avec la propriété de similitude établie dans la Note antérieure [1]; le fonctionnement d'une famille de plates-formes semblables ne dépend que d'une variable réduite indépendante, l'altitude relative.

(*) Séance du 25 février 1963.
(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1697.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Identification d'une classe d'éruptions chromosphériques responsables des absorptions ionosphériques polaires.* Note (*) de M[lle] **Yvette Avignon**, M[mes] **Marie-Josèphe Martres-Tropé** et **Monique Pick-Gutmann**, présentée par M. André Lallemand.

Les éruptions chromosphériques accompagnées d'absorptions ionosphériques polaires présentent des caractères communs qui permettent de définir une configuration liée à celle des centres optiques leur ayant donné naissance que nous appelons configuration A.

Des mesures de l'intensité du rayonnement cosmique au niveau du sol ont montré l'existence de particules d'origine solaire d'énergie de l'ordre du gigaélectron-volt. Au cours de ces dernières années, et plus particulièrement depuis l'Année Géophysique Internationale, les nouveaux moyens d'investigation ont permis de déceler des protons de moindre énergie. Les absorptions ionosphériques polaires (P. C. A.) ont mis en évidence des arrivées de protons de quelques dizaines de mégaélectrons-volts, au voisinage des pôles, consécutives à des éruptions chromosphériques.

L'objet de cette Note est de décrire certaines propriétés caractéristiques de ces éruptions particulières.

Entre juillet 1957 et décembre 1961, 44 éruptions chromosphériques ont donné lieu à des absorptions ionosphériques polaires [(1) à (4)]. Nous avons pu rassembler les documents concernant 15 d'entre elles. Outre les données de l'Observatoire de Meudon, nous avons disposé des copies de films $H_\alpha$ des Observatoires de Honolulu, Mitaka, Sacramento Peak et Uccle.

Ces éruptions, par leurs propriétés tout à fait remarquables, se différencient dans leur ensemble très nettement et forment une classe nouvelle que nous appellerons : configuration A.

Elles sont réunies dans le tableau I.

Des 15 éruptions observées, 13 présentent les caractères qui permettent de définir la configuration A :

— Ce sont de fortes éruptions chromosphériques qui éclatent sur les taches d'un centre optique (5). Celui-ci est composé de deux rangées de taches très voisines; chacune de ces rangées peut parfois se réduire à une seule tache importante.

— Une des rangées de taches est d'une polarité déterminée, l'autre de polarité inverse.

— La distance $d$ minimale entre l'ombre des taches de polarité inverse est toujours très faible; en général, cette distance est approximativement inférieure à un degré héliographique; les pénombres correspondantes sont juxtaposées.

— Les éruptions se constituent peu à peu en deux filets brillants, approximativement parallèles qui recouvrent chacun une rangée de taches de même polarité.

— Ces éruptions sont toutes associées à des sursauts radioélectriques intenses de longue durée dont le spectre s'étend des ondes centimétriques aux ondes métriques : les sursauts de type IV. Cette association est par ailleurs bien établie : toutes les éruptions accompagnées d'absorptions ionosphériques polaires correspondent à des sursauts de type IV [(1), (6) à (10)].

Les deux éruptions qui ne présentent pas la configuration de classe A sont celles du 23 mars 1958 et du 6 mai 1960. La première se situe sur le bord Est, l'effet de perspective n'est certainement pas négligeable et rend l'analyse de cette éruption difficile. Pour la deuxième, il s'agit d'une éruption affectant une tache et une région faculaire sans tache visible.




Schémas de la configuration A.

Étant donné que *toutes* les éruptions accompagnées d'absorptions ionosphériques polaires correspondent à des sursauts de type IV, nous avons voulu savoir si les caractères optiques de la configuration A correspondent à l'ensemble des sursauts de type IV ou ne s'appliquent qu'à ceux accompagnés d'événements à protons. Nous avons sélectionné, parmi les documents en notre possession, toutes les éruptions qui, bien qu'associées à des sursauts de type IV, n'ont pas été accompagnées d'arrivées décelables de protons au voisinage des pôles.

Sur les seize éruptions ainsi retenues, aucune ne présente les caractères optiques de la configuration A : il s'agit souvent d'éruptions alignées le long de l'emplacement d'un filament de plage entourant des taches d'une même polarité (11). Elles correspondent, dans leur ensemble, à des sursauts de type IV moins importants que ceux enregistrés pour les éruptions de configuration A. (L'importance d'un sursaut de type IV est définie par la densité d'énergie qu'il rayonne au voisinage de la longueur d'onde 10 cm.)

Ces résultats généralisent ceux d'Ellison qui a décrit les éruptions chromosphériques accompagnées d'une augmentation de l'intensité du rayonnement cosmique observable au niveau de la Terre [(12), (13)]. Il met en évidence des propriétés qui se retrouvent dans la configuration A où sont, en fait, réunies un beaucoup plus grand nombre d'éruptions. On montre réellement que le schéma de la configuration A n'est pas uniquement associé à des particules d'énergie de l'ordre du gigaélectron-volt mais aussi

à des protons de moindre énergie. Inversement, il semble bien qu'à toute éruption de configuration A, effet de directivité mis à part, corresponde une arrivée de protons au voisinage des pôles.

TABLEAU I.

*Tableau des éruptions chromosphériques accompagnées d'absorptions ionosphériques polaires.*

Les coordonnées, les heures et les importances sont celles indiquées dans le *Quarterly Bulletin on solar activity*.

L'importance radioélectrique du sursaut de type IV est mesurée au voisinage de la longueur d'onde 10 cm, par le produit de l'intensité maximale par la durée.

Distance $d$ : p. j., pénombre juxtaposée; m. p., même pénombre.

Champ magnétique : Les données sont relevées dans *Solnecnye Dannye*. Les chiffres indiquent la plus grande valeur mesurée pour chaque polarité.

| Date. | Position. | Heure du début (T. U.). | Importance optique. | Importance radio ($10^{-17}$ J/m²/Hz). | Distance des ombres. | Distance des pénombres. | Champ magnétique ($10^2$ gauss). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 juil. 1959... | 15 N 20 O | 21h 14 | 3+ | 700 | ≃0 | m. p. | 32 N 19 S |
| 15 nov. 1960... | 28 N 33 O | 02 07 | 3+ | 567 | ≃0 | m. p. | 25 N 15 S |
| 14 » » .. | 27 N 19 O | 02 58 | 2+ | 361 | ≃0 | m. p. | 28 N 25 S |
| 10 mai 1959... | 14 N 46 E | 21 02 | 3+ | 240 | – | – | – |
| 12 nov. 1960... | 29 N 01 O | 13 15 | 2+ | 239 | ≃0 | m. p. | 28 N 27 S |
| 13 mai » ... | 29 N 65 O | 05 22 | 3 | 236 | >1° | p. j. | – |
| 30 mars » ... | 11 N 15 E | 14 55 | 2+ | 231 | >1 | p. j. | 32 N 28 S |
| 16 août 1958... | 12 S 47 O | 04 33 | 3+ | 209 | >1 | p. j. | 30 N 30 S |
| 18 juil. 1961... | 08 S 60 O | 09 30 | 2+ | 84 | – | – | ? |
| 12 » » ... | 07 S 22 E | 09 50 | 3+ | 33 | >1° | p. j. | 22 N 22 S |
| 18 août 1959... | 11 N 38 O | 10 14 | 2+ | 10 | >1 | p. j. | ? |
| 3 juil. 1957... | 14 N 45 O | 08 30 | 3+ | 10 | >1 | p. j. | 24 N 24 S |
| 19 août 1958... | 19 N 26 E | 21 40 | 2 | 3 | 2 | 1°5 | 26 N 28 S |
| 23 mars » ... | 14 S 73 E | 10 03 | 3+ | 100 | – | – | – |
| 6 mai 1960... | 08 S 05 E | 14 13 | 3 | 37 | | – | – |

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) G. C. REID et C. COLLINS, *J. Atmosph. and Terr. Phys.*, 63, 1959, p. 14.

(2) H. LEINBACH et G. C. REID, *University of Alaska Report* (May), 1959.

(3) D. K. BAILEY, *Proc. I. R. E.*, 47, 1959, p. 255-256.

(4) C. J. NOYES, *Proceedings of the International Conference on cosmic rays and the earth storm*, Kyoto (Joint sessions), 1961, p. 275-279.

(5) H. W. DODSON et HEDEMAN, *Astron. J.*, 65, 1960, p. 51.

(6) Y. AVIGNON et M. PICK, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2276.

(7) M. R. KUNDU, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1961, p. 259-264.

(8) K. A. ANDERSON, R. ARNOLDY, R. HOFFMAN, L. PETERSON et J. R. WINCKLER, *J. Geophys. Res.*, 64, n° 9, 1959.

(9) Y. HAKURA et T. GOH, *Hiraiso radio wave Observatory Report*, 1959.

(10) A. R. THOMSON et A. MAXWELL, *Radio Astronomy Station of Harward College Observatory*, Fort-Davis Texas Report, 1959.

(11) M. J. MARTRES et M. PICK, *Ann. Astrophys.*, 25, n° 4, 1962, p. 293-300.

(12) M. A. ELLISON, S. MAC KENNA et J. H. REID, *Cosmic ray flares*, Dunsink Observatory Publications, 1, n° 3, 1961.

(13) M. A. ELLISON, S. MAC KENNA et J. H. REID, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 124, n° 3, 1962, p. 263.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Un nouveau modèle de taches solaires.*
Note (*) de M. **Frans Van't Veer**, présentée par M. André Lallemand.

On détermine le modèle pour l'ombre d'une tache solaire type en utilisant les ailes des raies fortes. Le modèle se distingue de ceux déduits à partir d'autres méthodes par un gradient de température beaucoup plus fort.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit une nouvelle méthode, utilisant l'intensité $c$ du profil de l'aile des raies d'absorption fortes, définie par la relation $I_\lambda = I_0 - I_\lambda\, c/(\Delta\lambda)^2$, pour déduire un modèle simplifié de l'ombre des taches solaires. Nous nous proposons maintenant de présenter les résultats obtenus par cette méthode.

*Les observations.* — Les résultats sont basés sur les mesures des raies Mg I 5184 et Na $D_2$ possédant des ailes suffisamment développées et mesurables, dans le spectre des taches et de la photosphère, pour permettre une bonne mesure de l'intensité de l'aile $c$. Le nombre des taches étudiées s'élève à 7. L'ombre de toutes les taches avait une forme circulaire, et l'aire A variait de 40 à $175.10^{-6}$ Hémisphère. Les spectres ont été pris par différents observateurs à des observatoires différents, et ont servi déjà à d'autres recherches sur la structure des taches solaires [([2]), ([3]), ([4])].

Les résultats pour les mesures de $c$ sont donnés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

*Mesures de c pour la raie* Mg I 5184.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A ($10^{-6}$ H)....... | 49 | 80 | 82 | 108 | 110 | 175 | Soleil |
| $c$.............. | 0,93 (*) | 1,21 | 1,5 | 0,70 | 0,68 | 0,50 | 0,38 |

(*) Moyenne de deux taches différentes.

TABLEAU II.

*Mesures de c pour la raie* Na $D_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| A ($10^{-6}$ H).......... | 40 | 58 | 82 | 108 | Soleil |
| $c$.................. | 3,16 | 4,57 | 5,28 | 7,34 | 0,091 |

Le comportement des deux raies en fonction de l'aire de la tache est assez différent; pour Mg I 5184, $c$ passe par un maximum vers A = 80, pour Na $D_2$, $c$ augmente avec l'aire de la tache jusqu'à la limite des observations. Ce fait se comprend si l'on considère la variation du nombre d'atomes N se trouvant dans l'état inférieur de la transition pour les deux éléments Na et Mg en fonction de la température.

*La construction des modèles.* — Comme il a été dit dans la Note précédente les mesures de $c$ de quelques raies seulement ne permettent pas la construction d'un modèle détaillé en chaque point de l'atmosphère. Nous avons donc supposé que $\theta$ (= 5040/T) et log P sont des fonctions linéaires de $\log \tau$ ($\tau = \tau_{5000}$). Ainsi il suffit de déterminer les valeurs moyennes

des gradients $d\theta/d \log \tau$ et $d \log P/d \log \tau$ dans l'atmosphère de la tache et $\theta(\tau_0)$ et $\log P(\tau_0)$ à un niveau quelconque $\tau_0$. La pression électronique se déduit ensuite en utilisant les abondances des métaux trouvées pour la photosphère solaire. Pour obtenir des modèles capables d'expliquer les observations citées plus haut nous avons calculé le rapport $c^\star/c^\odot$ pour un réseau de modèles en faisant varier systématiquement les quatre paramètres caractéristiques. Ici $c^\star/c^\odot$ représente le quotient des intensités de l'aile dans la tache ($\star$) et dans la photosphère ($\odot$). La valeur photosphérique a été calculée une fois pour toutes en utilisant le modèle II de Böhm-Vitense [5]. Par cette méthode de travail nous éliminons les constantes multiplicatives parfois mal connues. De ces calculs il s'ensuit que le gradient $d \log P/d \log \tau$ a une influence très faible sur $c^\star$ par rapport aux autres paramètres, nous avons donc renoncé à le déterminer et utilisons celui obtenu par Michard [6] qui s'écarte peu de ce qu'on trouve en moyenne pour les atmosphères stellaires.

Ainsi il a été possible de construire une série de diagrammes jumelés donnant $c^\star/c^\odot$ pour Mg I 5184 et Na $D_2$ en fonction de $\theta(\tau_0)$ et $\log P(\tau_0)$ pour des valeurs de $\Psi = -d\theta/d \log \tau$ différentes, chaque diagramme étant basé sur un réseau de modèles différents. Comme niveau de référence nous avons choisi $\tau_0 = 0{,}8$ afin de pouvoir comparer immédiatement $\theta(\tau_0 = 0{,}8) \cong \theta_{\text{eff}}$ à la température effective déterminée par d'autres auteurs. Pour $\Psi$ nous avons choisi une série de valeurs allant de 0,25 (modèle de Michard) à 0,50. En utilisant les deux diagrammes (Mg et Na) correspondant à un certain $\Psi$ il est donc possible de déterminer les valeurs de $\theta(\tau_0 = 0{,}8)$ et $\log P(\tau_0 = 0{,}8)$ relatives aux mesures de $c^\star/c^\odot$ (Mg I 5184) et $c^\star/c^\odot$ (Na $D_2$) pour une certaine tache. Dans le tableau III nous réunissons quelques résultats pour une série de taches-standards. Étant donné la variation continue de $c^\star$ en fonction de l'aire A et le fait que les deux raies ont pu être mesurées pour la même tache dans quelques cas seulement, nous avons lu les valeurs de $c^\star/c^\odot$ pour les taches du tableau III sur une courbe moyenne établie sur les valeurs des tableaux I et II.

TABLEAU III.

| | $c^\star/c^\odot$. | | $\Delta\theta = \theta^\star - \theta^\odot$ $(\tau_0 = 0{,}8)$. | | $\Delta \log P = \log \frac{P^\star}{P^\odot}$ $(\tau_0 = 0{,}8)$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A. | Mg I 5184. | Na $D_2$. | $\Psi = 0{,}25$. | $\Psi = 0{,}50$. | $\Psi = 0{,}25$. | $\Psi = 0{,}50$. |
| 50 ......... | 2,67 | 42,1 | 0,58 | 0,27 | −1,20 | −0,96 |
| 70 ......... | 3.34 | 55,9 | 0,57 | 0,31 | −0,98 | −1,02 |
| 90 ......... | 3,00 | 68,8 | 0,60 | 0,37 | −1,02 | −1,27 |
| 110 ......... | 1,76 | 80,5 | 0,68 | 0,44 | −1,43 | −1,78 |

Nous avons reproduit les résultats pour $\Psi = 0{,}25$ et $\Psi = 0{,}50$ seulement, pour des $\Psi$ intermédiaires les valeurs de $\Delta\theta$ et $\Delta \log P$ sont également intermédiaires entre les deux séries de solutions. Du tableau III il résulte immédiatement que le gradient $\Psi = 0{,}25$ adopté généralement, donne

une solution pour $\Delta\theta$ et $\Delta \log P$ absolument incompatible avec nos connaissances sur les taches solaires. Les températures seraient en effet beaucoup trop basses et la pression gazeuse montrerait la propriété improbable de posséder une valeur maximale pour les taches d'aire $A = 80$ environ. Cette irrégularité dans l'évolution de la pression avec l'aire de la tache tend à diminuer si nous adoptons un gradient de température $\Psi$ plus grand et disparaît entièrement pour $\Psi = 0{,}50$. D'autre part, les valeurs correspondantes de $\Delta\theta$ qui sont toutes de l'ordre de 0,6 pour $\Psi = 0{,}25$ se différencient progressivement lorsqu'on augmente $\Psi$. La meilleure solution d'après ce dernier critère s'obtient également pour $\Psi = 0{,}50$, seule valeur pour laquelle les $\Delta\theta$ sont en parfait accord avec les déterminations de la température effective à partir du fond continu.

L'interprétation des observations des ailes des raies fortes nous amène donc à conclure que le gradient de température $-d\theta/d \log \tau$ dans l'ombre de la tache est environ deux fois plus grand que celui de la photosphère solaire. Dans le tableau IV nous reproduisons le modèle d'une tache standard ($A = 80.10^{-6}H$) déduit d'après la méthode des ailes des raies. Dans une publication plus complète nous examinerons les conséquences physiques, comme l'impossibilité de l'équilibre radiatif dans la tache, qui en résultent.

TABLEAU IV.

*Modèle de la tache standard* ($A = 80.10^{-6}H$).

| $\tau_{5000}$. | $\theta$. | log P. | log $P_e$. | $\tau_{5000}$. | $\theta$. | log P. | log $P_e$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,02....... | 1,948 | 3,38 | −2,69 | 0,80....... | 1,153 | 4,12 | −0,43 |
| 0,05....... | 1,744 | 3,52 | −2,15 | 1,00....... | 1,105 | 4,16 | −0,31 |
| 0,10....... | 1,596 | 3,71 | −1,70 | 1,40....... | 1,034 | 4,23 | −0,11 |
| 0,15....... | 1,509 | 3,79 | −1,49 | 2,00....... | 0,958 | 4,30 | +0,17 |
| 0,30....... | 1,362 | 3,92 | −1,06 | 3,00....... | 0,873 | 4,38 | +0,72 |
| 0,45....... | 1,274 | 4,00 | −0,80 | 4,00....... | 0,811 | 4,44 | +1,14 |
| 0,60....... | 1,214 | 4,06 | −0,63 | 5,00....... | 0,764 | 4,48 | +1,50 |

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) F. VAN' T VEER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1927.
(2) G. LABORDE, *Ann. Aph.*, 24, 1961, p. 89.
(3) P. STUMPFF, *Z. Aph.*, 51, 1961, p. 73.
(4) C. ZWAAN, *Bull. Ast. Inst. Netherlands*, 14, 1959, p. 288.
(5) E. BÖHM-VITENSE, *Z. Aph.*, 34, 1954, p. 209.
(6) R. MICHARD, *Ann. Aph.*, 16, 1953, p. 217.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la répartition, pour les variables à longue période, des projections des vitesses sur la tangente au cercle dont le centre est au centre de la Galaxie et qui passe par le Soleil.* Note (*) de M. **A. Nihat Eskioğlu**, présentée par M. André Lallemand.

1. Pour étudier cette répartition, nous avons utilisé les variables dont la période est inférieure à 225 jours. C'est, en effet, dans ce groupe que se manifeste une discontinuité dans les projections des vitesses, mise en évidence dans la présente Note.

Le Soleil étant en O, on considère l'axe $O_{\gamma_1}$ tangent au cercle passant par O et dont le centre est au centre de la Galaxie. Le sens positif adopté correspond à la longitude $l^{\text{II}} = 90°$. A chaque étoile correspond, sur cet axe, une vitesse $V_{\gamma_1}$ qui vérifie la relation

$$V_{\gamma_1} - V_s = \frac{V_R}{\cos D}$$

$V_s$ étant la vitesse du Soleil, $V_R$ la vitesse radiale de l'étoile et D l'angle que fait la direction de l'étoile avec $O_{\gamma_1}$. L'angle D est supposé assez petit, mais pour avoir un nombre suffisant d'étoiles il a fallu étendre sa valeur jusqu'à 50° de part et d'autre de cet axe.

Les 30 variables à longue période satisfaisant aux conditions que nous venons d'énoncer ont été extraites du *Catalogue général des étoiles variables* de B. V. Kukarkin et de ses collaborateurs [1]. Les vitesses radiales sont tirées du *Catalogue* de R. E. Wilson [2]. Leurs périodes s'échelonnent de 117 à 225 jours. La valeur moyenne, 189 jours, tombe dans le groupe d'intervalle 150-200 jours signalé par V. Osvalds et A. M. Risley [3] en raison de sa magnitude absolue moyenne la plus élevée pour les variables de ce type (— 3,16).

Les données sont réunies dans le tableau I.

2. A ce tableau, correspond la figure qui représente $V_R/\cos D$ en fonction de la période. Cette quantité ne diffère de $V_{\gamma_1}$ que par la constante $V_s$. Cette figure montre que les variables se partagent en deux groupes bien distincts. Le premier contient six étoiles avec des périodes comprises entre 117 et 146 jours, pour lesquelles la quantité $V_R/\cos D$ est très petite en valeur absolue. Il s'agit donc d'étoiles de la Population I.

Le second groupe contient les 24 autres variables avec des périodes allant de 158 à 225 jours, $V_R/\cos D$ croissant constamment à partir des grandes valeurs absolues, ce qui permet de reconnaître que ces étoiles appartiennent à la Population II.

On peut tirer deux conclusions de l'examen de ce graphique :

*a*. La vitesse radiale d'une variable du type *Mira Ceti* ne suffit pas pour déterminer la classe de population à laquelle elle appartient. On ne peut le faire qu'en lui adjoignant la période.

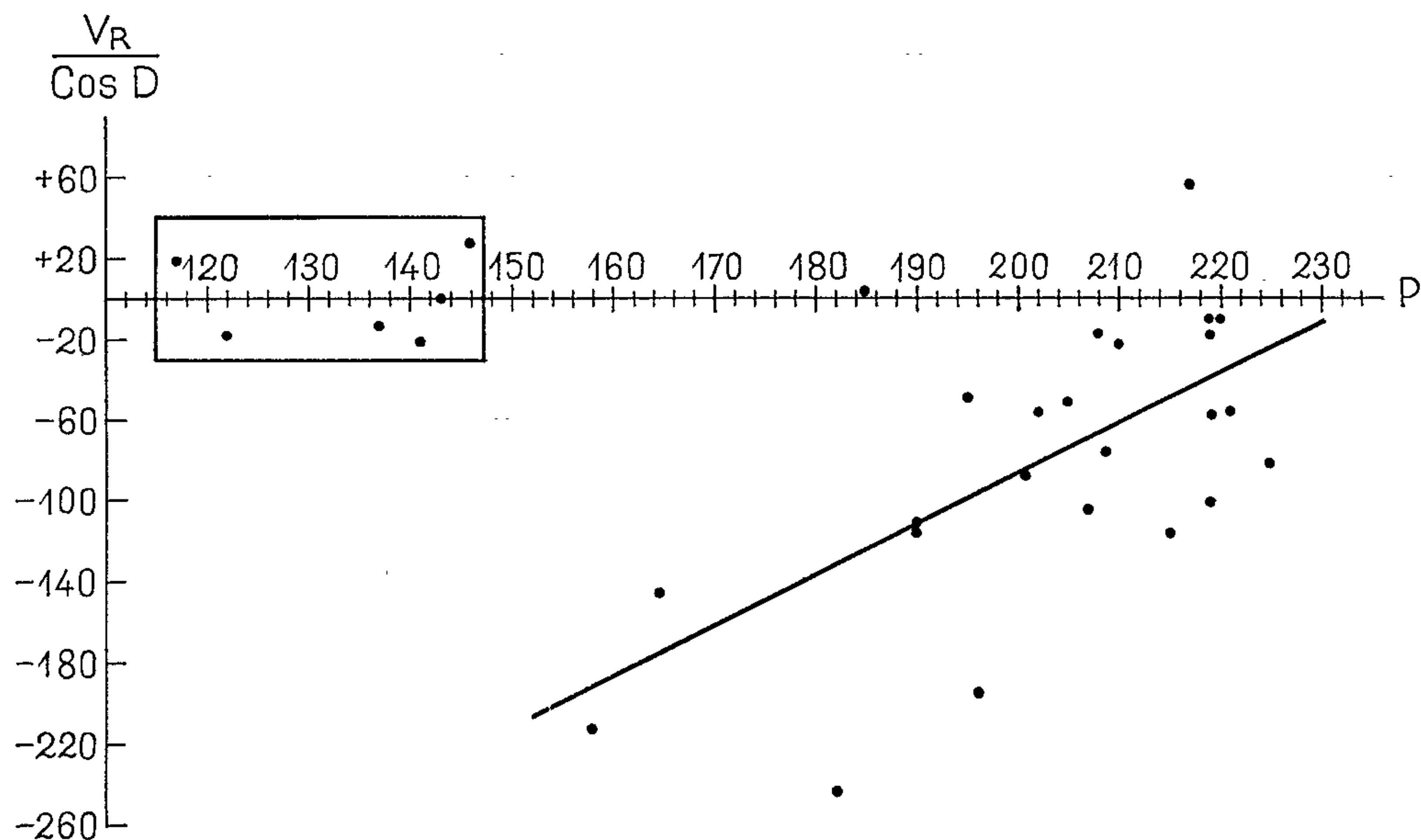
TABLEAU I.

| Variable. | $l^{\mathrm{I}}$. | $\frac{V_R}{\cos D}$ (km/s). | P (jours). | Variable. | $l^{\mathrm{I}}$. | $\frac{V_R}{\cos D}$ (km/s.) | P (jours). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *SY Her* .... | 10° | +19 | 117 | *T Aqr*...... | 11° | −57 | 202 |
| *W Pup*..... | 224 | −18 | 121 | *RV Her*.... | 20 | −51 | 205 |
| *R Vul*...... | 39 | −13 | 137 | *S Pyx* ..... | 220 | −105 | 207 |
| *SS Cas*..... | 84 | −21 | 141 | *RV Dra*.... | 91 | −17 | 208 |
| *X Cam*..... | 104 | 0 | 143 | *RW Peg* ... | 57 | −76 | 209 |
| *R Vir*...... | 265 | +28 | 146 | *SU Vir*..... | 236 | −22 | 210 |
| *V Crt*...... | 247 | −213 | 158 | *RT Peg*.... | 56 | −116 | 215 |
| *T Her* ..... | 25 | −145 | 165 | *U Vir*...... | 274 | +57 | 217 |
| *RR Aqr* .... | 16 | −245 | 182 | *V Vir*...... | 265 | −10 | 219 |
| *Z Cet* ...... | 102 | +4 | 185 | *RS Her* .... | 13 | −58 | 219 |
| *S Leo*...... | 220 | −111 | 190 | *RV Aql*.... | 15 | −101 | 219 |
| *RT Cyg*.... | 49 | −117 | 190 | *TU Cyg*.... | 50 | −18 | 219 |
| *RR Boo* .... | 33 | −49 | 195 | *V And*..... | 101 | −10 | 220 |
| *W Lyr*..... | 31 | −195 | 196 | *RY Her*.... | 13 | −55 | 221 |
| *X Peg* ..... | 43 | −88 | 201 | *T Col*...... | 204 | −81 | 225 |

*b*. Il existe pour les *Mira Ceti* de Population II considérées ici, une corrélation entre $V_R/\cos D$ et P. La méthode des moindres carrés donne la relation.

$$\frac{V_R}{\cos D} = -586,3 + 2,5\,P,$$

avec un coefficient de corrélation élevé : $r = 0,71$.




Vitesse en fonction de la période.

3. Il est difficile de trouver la raison de cette répartition des vitesses en fonction de la période pour les *Mira Ceti* de Population II. D'après un travail récent de E. A. Kreiken (4), les vitesses faibles sont celles d'étoiles

qui pénètrent profondément à l'intérieur de la Galaxie et nous venons de voir qu'à ces faibles vitesses correspondent des périodes plus courtes. Plus le degré de pénétration est grand, plus la période est petite. Pour expliquer cette influence sur la période, on peut invoquer deux mécanismes :

*a*. De telles étoiles peuvent avoir leur origine en des points de la Galaxie très différents, ce qui entraînerait des compositions chimiques elles-mêmes différentes, pouvant agir sur la période.

*b*. En pénétrant profondément dans la Galaxie, ces étoiles seraient soumises à des forces d'attraction suffisamment grandes pour influencer également la période.

Les données actuelles de l'observation ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) B. V. Kukarkin, P. P. Parenago, Yu. I. Efremov et P. N. Kholopov, *Catalogue général des étoiles variables*, 1958.

(2) R. E. Wilson, *General Catalogue of Stellar Radial Velocities*, 1953.

(3) V. Osvalds et A. M. Risley, *Pub. Lean. Mc C. Obs. Univ. Virginia*, 11, 1961, p. 147.

(4) E. A. Kreiken, *Ann. Astrophys.* (sous presse).

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur des variétés différentielles dont les coordonnées appartiennent à une extension quadratique du corps des réels et application à la théorie unitaire d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Albert Crumeyrolle**, présentée par M. Henri Villat.

On définit des applications différentiables sur une extension quadratique des réels, puis on munit un espace vectoriel de dimension $2n$ d'une structure analogue à une structure complexe. Cela permet de construire une variété dont la considération est intéressante pour géométriser et généraliser la théorie d'Einstein-Schrödinger.

R désignant le corps des réels, nous considérons une algèbre sur R, commutative et de base $(1, \varepsilon)$, avec $\varepsilon^2 = 1$. A est donc l'ensemble des éléments $a + \varepsilon b$ ($a$ et $b$ dans R), muni des deux lois

$$(a + \varepsilon b) + (a' + \varepsilon b') = (a + a') + \varepsilon (b + b'),$$
$$(a + \varepsilon b) \quad (a' + \varepsilon b') = aa' + bb' + \varepsilon (a'b + ab'),$$

le changement de base $e_1 = (1/2)(1 + \varepsilon)$, $e_2 = (1/2)(1 - \varepsilon)$ montre que A est le composé direct de deux corps isomorphes à R ([1]).

Nous dirons que $a - \varepsilon b$ est le conjugué de $a + \varepsilon b$ et que $a^2 - b^2$ est la norme de $(a + \varepsilon b)$. Un élément de A est inversible si $a^2 - b^2 \neq 0$.

Nous définissons sur A une topologie en posant

$$\| a + \varepsilon b \| = \text{Sup}(|a|, |b|) \qquad \text{ou encore} \qquad \| a + \varepsilon b \| = |a| + |b|.$$

Si $f$ applique A dans A, nous avons

$$f(z) = \text{P}(x, y) + \varepsilon \, \text{Q}(x, y) \qquad (z = x + \varepsilon y)$$

et P et Q sont à valeurs réelles.

Nous dirons que $f(z)$ est différentiable au point $z$ si

$$f(z + \Delta z) - f(z) = (\text{A} + \varepsilon \text{B}) \, \Delta z + \alpha \, \| \Delta z \|,$$

$\alpha$ tendant vers zéro avec $\Delta z$, ce qui se traduit par

$$\text{A} = \frac{\partial \text{P}}{\partial x} = \frac{\partial \text{Q}}{\partial y}, \qquad \text{B} = \frac{\partial \text{Q}}{\partial x} = \frac{\partial \text{P}}{\partial y},$$

$\text{A} + \varepsilon \text{B}$ est la pseudo-dérivée de $f$ au point $z$.

Tout module libre sur A, de dimension $n$, peut être identifié à un espace vectoriel sur R, de dimension $2n$. Tout espace vectoriel $E_R$ sur R, de dimension $m$, peut être plongé dans un A-module $E_A$ : son amplifié, de dimension $m$; ce module est le produit tensoriel de A par E et toute base de $E_R$ est base de $E_A$ ([2]).

On peut munir $E_A$ d'une anti-involution $\tau$ associant à tout élément de $E_A$ un élément conjugué. $E_R$ étant de dimension $2n$, supposons donné un endomorphisme J de $E_R$ qui laisse globalement invariants deux sous-espaces supplémentaires de dimension $n$ et se réduisant dans chacun d'eux

à une homothétie de rapport 1 ou — 1 respectivement. A cette décomposition de $E_R$ on peut attacher des bases réelles $(\vec{e}_\alpha, \vec{e}_{\alpha^*})$ ($\alpha$ et $\alpha^* = 1, 2, \ldots, n$) dites « associées » et des bases $(\vec{\varepsilon}_\alpha, \vec{\varepsilon}_{\alpha^*})$ de l'amplifié $E_A$

$$\vec{\varepsilon}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_\alpha + \varepsilon\vec{e}_{\alpha^*}), \qquad \vec{\varepsilon}_{\alpha^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_\alpha - \varepsilon\vec{e}_{\alpha^*})$$

dites « adaptées ». Les matrices de J relativement à ces repères étant respectivement [3]

$$\begin{Vmatrix} 0 & I_n \\ I_n & 0 \end{Vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{Vmatrix} \varepsilon I_n & 0 \\ 0 & -\varepsilon I_n \end{Vmatrix}.$$

Une variété (de classe $C_\alpha$) sur A, sera définie, comme d'habitude, par $n$ éléments variables de A

$$z^\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(x^\alpha + \varepsilon x^{\alpha^*}) \qquad (x^\alpha, x^{\alpha^*} \in R;\ \alpha, \alpha^* = 1, 2, \ldots, n),$$

avec les conditions usuelles de régularité pour les changements de variables,

$$z^\alpha = f^{\alpha'}(z^\lambda) = \frac{g^{\alpha'}(x^i) + \varepsilon g^{\alpha'^*}(x^i)}{\sqrt{2}} = \frac{x^{\alpha'} + \varepsilon x^{\alpha''}}{\sqrt{2}}$$
$$(i = 1, 2, \ldots, 2n),$$

localement les $f^{\alpha'}$ seront des fonctions différentiables des $z^\alpha$, de classe $C_\alpha$, donc les $g^{i'}$ satisfont aux conditions données plus haut,

$$\frac{\partial g^{i'}}{\partial x^j} = \frac{\partial g^{i'^*}}{\partial x^{j^*}} \; (^* = \pm n).$$

Par passage à la base $(e_1, e_2)$ de A on voit immédiatement les changements de variables à utiliser. On peut, de plus, supposer que pour $z^\alpha = z^{\alpha^*}$

$$\frac{\partial g^{\alpha'}}{\partial x^{\beta^*}} = \frac{\partial g^{\alpha'^*}}{\partial x^\beta} = 0 \quad [4],$$

la variété ($z^\alpha$) de dimension réelle $2n$ sera appelée $V_{2n}$, $W_n$ désignera la sous-variété diagonale ($z^\alpha = z^{\alpha^*}$).

En théorie unitaire [5] $n = 4$. Sur $V_8$ nous pouvons introduire un champ de connexions, dont les composantes dans le repère ($dz^\alpha$, $dz^{\alpha^*} = d\bar{z}^\alpha$) et le repère dual (repères adaptés) sont des fonctions différentiables des ($z^i$). Si $L^r_{st}$ désigne ces composantes dans le repère naturel attaché aux coordonnées ($x^\alpha$, $x^{\alpha^*}$) (repère associé), nous supposons que

$$L^r_{st} = L^{r^*}_{t^*s} \qquad (r, s, t = 1, 2, \ldots, 8)$$

de manière que deux sortes de composantes soient essentiellement distinctes. La condition imposée ici s'écrit encore

$$\nabla_r \nabla^s_i = 2 s^k_{ri} \Delta^s_k$$

(où $\Delta^i_k$ est le tenseur canoniquement associé à J et $S^{ij}_k$ le tenseur de torsion) [5].

Sur $W_4$, la restriction de $L^{\alpha}_{\beta\gamma}$ se transforme comme une connexion de $W_4$ : $\mathcal{L}^{\alpha}_{\beta\gamma}$, tandis que $L^{\alpha^*}_{\beta\gamma}$ se transforme comme un tenseur $\Lambda^{\alpha}_{\beta\gamma}$.

La donnée sur $W_4$ d'un tenseur non symétrique $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$, dont les composantes sont des fonctions différentiables des $(x^{\alpha})$, équivaut à celle de la restriction d'un tenseur symétrique $g_{ij}$ de $V_8$, à composantes différentiables des $(z^i)$ en repères adaptés tel que, sur $W_4$,

$$g_{\alpha\beta} = g_{\alpha^*\beta^*} = 0, \qquad g_{\alpha\beta^*} = \mathcal{G}_{\alpha\beta}, \qquad g_{\alpha^*\beta} = \mathcal{G}_{\beta\alpha}$$

en repères associés.

Si l'on exprime alors que la dérivée covariante des $g_{ij}$, pour tout chemin de $W_4$ et relativement à la connexion est nulle, on obtient

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{\alpha\beta}}{\partial x^{\rho}} - \mathcal{L}^{\sigma}_{\alpha\rho}\mathcal{G}_{\sigma\beta} - \mathcal{L}^{\sigma}_{\rho\beta}\mathcal{G}_{\alpha\sigma} = 0,$$
$$\Lambda^{\sigma}_{\rho\alpha}\mathcal{G}_{\sigma\beta} + \Lambda^{\sigma}_{\rho\beta}\mathcal{G}_{\sigma\alpha} = 0,$$
$$\Lambda^{\sigma}_{\alpha\rho}\mathcal{G}_{\beta\sigma} + \Lambda^{\sigma}_{\beta\rho}\mathcal{G}_{\alpha\sigma} = 0,$$

c'est-à-dire le système d'Einstein-Schrödinger et des équations nouvelles susceptibles de décrire un champ inconnu ([5]).

On observera, qu'en repères adaptés, les composantes de la connexion et du tenseur $g_{ij}$ sont respectivement :

$$\left.\begin{aligned} W^{\alpha}_{\beta\gamma} &= \sqrt{2}\,(L^{\alpha}_{(\beta\gamma)} + \varepsilon\, L^{\alpha^*}_{(\beta\gamma)}) \\ W^{\alpha}_{\beta^*\gamma^*} &= \sqrt{2}\,(L^{\alpha}_{[\beta\gamma]} + \varepsilon\, L^{\alpha^*}_{[\beta\gamma]}) \end{aligned}\right\} \text{sur } V_8,$$
$$\gamma_{\alpha\beta} = \varepsilon\,\mathcal{G}_{(\alpha\beta)}\,\gamma_{\alpha^*\beta} = \varepsilon\,\mathcal{G}_{[\alpha\beta]} \text{ sur } W_4,$$

les coefficients non écrits sont nuls ou se déduisent des précédents en « étoilant » les indices au premier membre et en remplaçant $\varepsilon$ par $-\varepsilon$ au deuxième membre.

Il apparaît clairement que $W^{i}_{[ij]} = 0$, le vecteur de torsion de la connexion $L^{i}_{jk}$ est nul sur $V_8$. D'autre part, la condition introduite en théorie unitaire $\mathcal{L}^{\alpha}_{[\alpha\rho]} = 0$ (sur $W_4$) s'écrit ici $W^{\rho}_{\rho^*\alpha^*} = 0$. Elle s'exprime ici de façon hétérogène (si $\Lambda^{\alpha}_{\beta\gamma} = 0$) et semble peu satisfaisante.

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) BOURBAKI, *Algèbre linéaire.*

([2]) BOURBAKI, *Algèbre multilinéaire.*

([3]) A. LICHNEROWICZ, *Théorie des connexions et des groupes d'holonomie*, Dunod, Paris, 1955.

([4]) A. CRUMEYROLLE, *Thèse*, ronéotypée, Paris, 1961 et Istituto Matematica della Universita di Parma, 1962-1963.

([5]) A. LICHNEROWICZ, *Théorie de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

RELATIVITÉ. — *Sur l'aberration et l'effet Döppler dans l'univers de Schwarzschild.* Note (*) de M. **August Montserrat**, présentée par M. Henri Villat.

On obtient un repère orthonormé transporté par parallélisme le long d'une géodésique « circulaire ». On trouve un deuxième repère orthonormé qui se déduit de l'antérieur par $v = 0$. On compare les mesure effectuées dans ces deux systèmes de référence.

1. Considérons l'univers de Schwarzschild représenté par la métrique

$$ds^2 = \frac{1}{\sigma^2}dr^2 + r^2\,d\theta^2 + r^2\sin^2\theta\,d\varphi^2 - \sigma^2c^2\,dt^2 \qquad \left(\sigma^2 = 1 - \frac{2km}{c^2r}\right). \tag{1}$$

On appellera vitesse relative d'une particule le vecteur d'espace

$$v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{dt} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3;\ i, j, \ldots = 1, 2, 3, 4) \tag{2}$$

et son carré

$$v^2 = g_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta. \tag{3}$$

Avec ces définitions, on a (¹)

$$\frac{c\,dt}{ds} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2km}{c^2r} - \frac{v^2}{c^2}}} \equiv \frac{1}{\Omega}. \tag{4}$$

Les équations différentielles des géodésiques pour les coordonnées $r$ et $\theta$ sont

$$\frac{d^2r}{ds^2} - \frac{\mu}{r^2}\frac{1}{\sigma^2}\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 - r\sigma^2\left(\frac{d\theta}{ds}\right)^2 - r\sigma^2\sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2 + \frac{\mu}{r^2}\sigma^2c^2\left(\frac{dt}{ds}\right)^2 = 0 \qquad \left(\mu = \frac{2km}{c^2}\right), \tag{5}$$

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} + \frac{2}{r}\frac{dr}{ds}\frac{d\theta}{ds} - \sin\theta\cos\theta\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2 = 0. \tag{6}$$

Si initialement la particule d'épreuve est dans le plan $\theta = \pi/2$ on voit, d'après (6), qu'elle reste toujours dans ce plan. Si l'on exige en plus que la géodésique soit « circulaire », c'est-à-dire que $r = a = \text{Cte}$, on a en vertu de (5),

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{\mu}{a}. \tag{7}$$

Le quadrivecteur vitesse unitaire ($V^i = dx^i/ds$) en un point quelconque de la géodésique « circulaire » est

$$V^i = \left(0, 0, \frac{\omega}{c}\frac{1}{\Omega}, \frac{1}{\Omega}\right), \tag{8}$$

où

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt}, \qquad \Omega = \sqrt{1 - \frac{2km}{c^2a} - \frac{v^2}{c^2}}.$$

2. Nous allons supposer que l'observateur placé sur la particule d'épreuve emploie comme système de référence le repère constitué par son quadrivecteur vitesse unitaire et trois vecteurs d'espace unitaires, orthogonaux entre eux et orthogonaux à $V^i$. On exigera que ce repère se déplace par parallélisme tout le long de la géodésique. Nous représenterons par $\lambda^i_{(a)}$ ce repère, les indices entre parenthèses caractérisant les vecteurs, les autres indices indiquant les composantes. On posera $\lambda^i_{(4)} = V^i$. Si l'on suppose qu'à l'instant initial ($\varphi = 0$), les vecteurs $\lambda^i_{(1)}$ et $\lambda^i_{(2)}$ sont dirigés vers les directions coordonnées $r$ et $\theta$ respectivement, l'intégration des équations du transport parallèle nous fournit l'expression du repère

$$\lambda^i_{(1)} = \left(\sigma\cos\Omega\varphi,\ 0,\ -\frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\sin\Omega\varphi,\ -\frac{C}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\sin\Omega\varphi\right) \qquad \left(\sigma^2 = 1 - \frac{2\mu}{a}\right);$$

$$\lambda^i_{(2)} = \left(0,\ \frac{1}{a},\ 0,\ 0\right);$$

$$\lambda^i_{(3)} = \left(\sigma\sin\Omega\varphi,\ 0,\ \frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\cos\Omega\varphi,\ \frac{C}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\cos\Omega\varphi\right);$$

$$\lambda^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ \frac{1}{a}\frac{C}{c}\frac{1}{\Omega},\ \frac{1}{\Omega}\right).$$

On voit que $\lambda^i_{(1)}$ et $\lambda^i_{(3)}$ subissent un changement séculaire au cours des différentes révolutions autour du centre. C'est la précession géodésique ou l'effet de Sitter-Fokker ([2]).

On assimilera la Terre à une masse d'épreuve décrivant une géodésique « circulaire ». Par chaque point de cette géodésique passe une ligne de temps. On considérera en chacun de ces points deux systèmes de référence : l'un (système en mouvement) lié à la Terre et donné par le repère $\lambda^i_{(a)}$ que nous venons de calculer et l'autre (système en repos) lié à la ligne de temps correspondante et dont l'expression est celle de $\lambda^i_{(a)}$ pour $\varphi = 0$. On exigera en plus que ces repères ne subissent pas la précession géodésique. L'expression de ces deux repères est

$$(9)\quad \begin{cases} \lambda^i_{(1)} = \left(\sigma\cos\varphi,\ 0,\ -\frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\sin\varphi,\ -\frac{C}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\sin\varphi\right), \\ \lambda^i_{(2)} = \left(0,\ \frac{1}{a},\ 0,\ 0\right), \\ \lambda^i_{(3)} = \left(\sigma\sin\varphi,\ 0,\ \frac{1}{a}\frac{\sigma}{\Omega}\cos\varphi,\ \frac{C}{c}\frac{1}{\sigma\Omega}\cos\varphi\right), \\ \lambda^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ \frac{1}{a}\frac{C}{c}\frac{1}{\Omega},\ \frac{1}{\Omega}\right); \end{cases}$$

$$(10)\quad \begin{cases} \gamma^i_{(1)} = \left(\sigma\cos\varphi,\ 0,\ -\frac{1}{a}\sin\varphi,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(2)} = \left(0,\ \frac{1}{a},\ 0,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(3)} = \left(\sigma\sin\varphi,\ 0,\ \frac{1}{a}\cos\varphi,\ 0\right), \\ \gamma^i_{(4)} = \left(0,\ 0,\ 0,\ \frac{1}{\Omega}\right). \end{cases}$$

3. Supposons que tous les observateurs en repos aient leurs télescopes dirigés selon leurs axes $\lambda^i_{(1)}$ et calculons quelle est la direction selon laquelle l'observateur en mouvement doit placer son télescope pour viser, en chaque point, la même étoile que l'observateur en repos. Le vecteur isotrope ayant la même projection d'espace (dans l'espace associé aux lignes de temps) que le vecteur $\lambda^i_{(1)}$ est

$$U^i = \left(\nu\sigma\cos\varphi,\ 0,\ -\nu\frac{1}{a}\sin\varphi,\ \frac{\nu}{\sigma}\right), \tag{11}$$

$\nu$ étant la fréquence du rayon de lumière émis par l'étoile mesurée selon son temps propre.

Si l'on calcule les projections

$$A_{(a)} = U_i\gamma^i_{(a)}, \qquad B_{(a)} = U_i\lambda^i_{(a)},$$

et l'on appelle

$$\cos\alpha = \frac{A_{(1)}}{A_{(4)}}, \qquad \sin\alpha = \frac{A_{(3)}}{A_{(4)}}, \qquad \cos\alpha' = \frac{B_{(1)}}{B_{(4)}}, \qquad \sin\alpha' = \frac{B_{(3)}}{B_{(4)}},$$

on obtient

$$\operatorname{tg}(\alpha' - \alpha) = \frac{(\Omega - \sigma)\sin\varphi\cos\varphi - \frac{v}{c}\cos\varphi}{\Omega\cos^2\varphi + \sigma\sin^2\varphi + \frac{v}{c}\sin\varphi}, \tag{12}$$

où $(\alpha' - \alpha)$ est l'angle d'aberration au point $(a, \varphi)$ considéré. La constante de l'aberration s'obtient en faisant dans (12) $\varphi = 0$. Si l'on suppose $\Omega \simeq \sigma \simeq 1$ dans (12) on retrouve la formule classique de l'aberration.

La comparaison de $A_{(4)}$ et $B_{(4)}$ donne l'expression de l'effet Döppler :

$$\nu' = \frac{\nu}{\Omega}\left(\sigma + \frac{v}{c}\sin\varphi\right). \tag{13}$$

Si, au lieu de la définition (2) on emploie la vitesse relative standard de Cattaneo ([3]),

$$v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{dT} \qquad \left(dT = -\frac{1}{c}\frac{g_{i4}}{\sqrt{-g_{44}}}\,dx^i\right),$$

les équations (12) et (13) deviennent

$$\operatorname{tg}(\alpha' - \alpha) = \frac{(\delta - 1)\sin\varphi\cos\varphi - \frac{v}{c}\cos\varphi}{\delta\cos^2\varphi + \sin^2\varphi + \frac{v}{c}\sin\varphi} \qquad \left(\delta = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right),$$

$$\nu' = \frac{\nu}{\delta}\left(1 + \frac{v}{c}\sin\varphi\right).$$

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) C. Møller, *The theory of relativity*, Oxford, 1960, p. 245.

([2]) F. A. E. Pirani, *Acta Phys. Polon.*, 15, 1956, p. 389.

([3]) C. Cattaneo, *Nuovo Cimento*, série X, 10, 1958, p. 330.

(*Institut Henri Poincaré.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Relation entre la méthode de Fokker-Planck et la méthode de la fonction caractéristique de probabilités.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Henri Villat.

1. *Choix de la fonction caractéristique de probabilités (f. c. p.).* — Soient les variables aléatoires $x_1, x_2, \ldots, x_n$, positives et régies par la densité de probabilités normalisée $W(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Nous adopterons pour f. c. p. la transformée de Laplace (notée $\mathcal{L}$)

$$g(s_1, s_2, \ldots, s_n) = \mathcal{L}\,W(x_1, x_2, \ldots, x_n). \tag{1}$$

On a, au point $s_1 = s_2 = \ldots = s_n = 0$ ($\langle\ \rangle$ désignant une espérance mathématique)

$$\left\{\begin{array}{l} (g)_0 = 1, \quad \left(\dfrac{\partial g}{\partial s_i}\right)_0 = -\langle x_i \rangle, \quad \left(\dfrac{\partial^2 g}{\partial s_i^2}\right)_0 = \langle x_i^2 \rangle, \\ \qquad\qquad \left(\dfrac{\partial^2 g}{\partial s_i\,\partial s_j}\right)_0 = \langle x_i x_j \rangle, \quad \ldots. \end{array}\right. \tag{2}$$

2. *Transformée de Laplace de l'équation de Fokker-Planck.* — Nous supposerons que la fonction W est régie par l'équation de Fokker-Planck [les notations seront celles de S. Chandrasekhar ([1])] dont la transformée de Laplace est

$$\frac{\partial g}{\partial t}\Delta t = -\sum_i s_i\,\mathcal{L}[W\langle \Delta x_i \rangle] + \frac{1}{2}\sum_i s_i^2\,\mathcal{L}[W\langle \Delta x_i^2 \rangle] + \sum_{i<j} s_i s_j\,\mathcal{L}[W\langle \Delta x_i\,\Delta x_j \rangle]. \tag{3}$$

Comme l'équation de Fokker-Planck a été établie en supposant que les écarts $\Delta x_i$ sont petits, l'équation (3) est équivalente, *au même degré d'approximation* à

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t}\,\mathcal{L}\left[\left\langle e^{-\sum_i s_i \Delta x_i} - 1\right\rangle W\right]. \tag{4}$$

On retrouve ainsi un résultat que nous avions obtenu directement en utilisant la méthode de la f. c. p. ([2]). Nous avions alors explicité, sur des exemples, le second membre de (4) en fonction de $g$, et cette nouvelle façon de procéder met en lumière les liens entre les deux méthodes : *L'équation aux dérivées partielles qui régit la f. c. p. g, pour un problème donné, est la transformée de Laplace de l'équation de Fokker-Planck relative au même problème.*

Considérons le système dont les équations d'évolution, dans le plan de phase $(x_1, x_2)$ sont, à titre d'exemple,

$$\dot{x}_1 = x_2,$$
$$\dot{x}_2 = -\omega_0^2 x_1 - 2\alpha x_2 + F(t)$$

[$\alpha$, $\omega_0^2$, constantes positives; F ($t$), fonction aléatoire stationnaire de moyenne nulle]. L'équation de Fokker-Planck s'écrit

$$(5)\qquad \frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_1}[W x_2] + \frac{\partial}{\partial x_2}[W(\omega_0^2 x_1 + 2\alpha x_2)] + \frac{D}{2}\frac{\partial^2 W}{\partial x_2^2},$$

avec

$$D = \frac{1}{\Delta t}\left\langle \left\{ \int_t^{t+\Delta t} F(t)\, dt \right\}^2 \right\rangle.$$

On a ici

$$\mathcal{L}[W x_2] = -\frac{\partial g}{\partial s_2} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}[W x_1] = -\frac{\partial g}{\partial s_1}.$$

La transformée de Laplace de (5) est donc

$$(6)\qquad \frac{\partial g}{\partial t} = (s_1 - 2\alpha s_2)\frac{\partial g}{\partial s_2} - \omega_0^2 s_2 \frac{\partial g}{\partial s_1} + \frac{D}{2} s_2^2 g.$$

Par dérivations successives, puis en posant $s_1 = s_2 = 0$, on en déduit, par exemple,

$$(7)\qquad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial s_1^2\, \partial t}\right)_0 = 2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_2\, \partial s_1}\right)_0,$$

$$(8)\qquad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial s_2^2\, \partial t}\right)_0 = -2\omega_0^2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_1\, \partial s_2}\right)_0 - 4\alpha\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_2^2}\right)_0 + D(g)_0,$$

$$(9)\qquad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial s_1\, \partial s_2\, \partial t}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_2^2}\right)_0 - \omega_0^2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_1^2}\right)_0 - 2\alpha\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s_1\, \partial s_2}\right)_0,$$

soit, en tenant compte de (2),

$$(10)\qquad \frac{d}{dt}\langle x_1^2 \rangle = 2\langle x_1 x_2 \rangle,$$

$$(11)\qquad \frac{d}{dt}\langle x_2^2 \rangle = -2\omega_0^2\langle x_1 x_2 \rangle - 4\alpha\langle x_2^2 \rangle + D,$$

$$(12)\qquad \frac{d}{dt}\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle - \omega_0^2\langle x_1^2 \rangle - 2\alpha\langle x_1 x_2 \rangle.$$

En particulier, en régime stationnaire, on obtient

$$\langle x_1 x_2 \rangle = 0, \qquad \langle x_2^2 \rangle = \frac{D}{4\alpha}, \qquad \langle x_1^2 \rangle = \frac{\langle x_2^2 \rangle}{\omega_0^2}.$$

Cette méthode permet le calcul des moments successifs de W sans avoir recours à la loi W elle-même, solution de l'équation de Fokker-Planck.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Physics*, 15, n° 1, 1943, éq. (224).

(2) A. Blaquière et R. Pachowska, *Rapport C. E. A.*, n° 2 115, 1962, éq. (47).

(*Faculté des Sciences de Paris, Centre Orsay, Institut d'Électronique*, B. P. n° 4.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Principes d'une théorie ondulatoire de l'état liquide.* Note (*) de MM. **Maurice Abraham**, **Jean-Pierre Chevillot** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit une conception nouvelle de l'état liquide permettant d'aborder l'étude de ses propriétés physiques et électrochimiques en tenant compte de l'aspect à la fois corpusculaire et ondulatoire de la matière.

L'analogie physique entre fusion et dissolution qui aboutissent au même passage d'un solide à une phase liquide, laisse supposer un processus physique fondamental commun. Lors de la transformation, le solvant apporte l'énergie nécessaire à la dissolution comme un rayonnement apporte une énergie de fusion. Cette dernière a pour effet d'accroître l'énergie des oscillateurs atomiques aux sites du réseau cristallin. Au point de fusion, cette énergie vibratoire l'emporte sur l'énergie de cohésion du cristal.

Faraday ([1]) soulignait la corrélation entre conductibilité thermique et conductibilité électrique, caractérisant respectivement l'état solide et l'état liquide d'un électrolyte. Le changement d'état s'accompagne de la transformation réciproque de l'une en l'autre.

Autrement dit, l'onde électronique de plus haute fréquence paraît mieux se propager dans le milieu liquide que ne le fait l'onde thermique de plus basse fréquence. Ceci laisse supposer qu'une caractéristique importante de l'état liquide est l'existence de vibrations de fréquences et d'amplitudes supérieures à celles de l'état cristallin. Le liquide apparaît ainsi comme une assemblée d'oscillateurs, siège d'un régime vibratoire pseudo-cristallin [([2]), ([3])], dérivé de celui de l'état solide initial, déformé par l'accroissement des fréquences de vibrations.

Ces déformations sont à l'origine de la création de « lacunes fluctuantes » au sens que leur donne Zarzycki ([4]). A cet égard, on peut expliquer que la lacune est caractéristique intrinsèque, « élément de structure » de l'état liquide. Nous avons, dans des Notes antérieures [([5]), ([6]), ([7])], déjà introduit cette notion à la suite des traitements appliqués à l'état solide. Dans l'état liquide, les distances interatomiques entre oscillateurs sont diminuées de telle sorte qu'il y a collisions entre des oscillateurs adjacents. Le problème de ces collisions peut être assimilé à un problème de perturbation du régime vibratoire des oscillateurs considéré sans collision, donc un problème de perturbation apportée au mode vibratoire « pseudo-cristallin ». On peut, à ce titre, considérer le milieu liquide comme composé du substrat vibratoire pseudo-cristallin, « souvenir de l'état solide » ([3]), auquel se superpose un régime de perturbation lacunaire.

Sur la base des travaux de Frenkel (²) et de nous-mêmes (⁸), nous postulons que :

— à la lacune, élément de structure de l'état liquide, est associée une onde, que nous nommons « *onde lacunaire* ».

Le formalisme ondulatoire appliqué à la lacune permet de lui généraliser les traitements appliqués aux corpuscules et, notamment, de lui généraliser les notions d'énergie et de niveaux d'énergie. Étant entendu qu'on ne peut associer une énergie à un vide localisé, il apparaît nécessaire d'introduire celle-ci sous la forme de quanta d'énergie $h\nu_l$, associés à l'onde lacunaire. Par analogie de forme avec le cas des phonons, nous appelons ces quanta $h\nu_l$, « lacunons ».

Les notions qui précèdent doivent trouver, entre autres, une application dans l'étude du comportement des électrons dans les liquides. Il apparaît aujourd'hui précisément, que l'électrochimie est essentiellement liée à ce problème (⁸). C'est à partir de la nécessité qui s'affirme de trouver une nouvelle voie de recherches dans le domaine des potentiels d'électrodes, des phénomènes de surfaces, des propriétés électriques des solutions, que nous avons été amenés à énoncer les hypothèses précédentes.

(*) Séance du 25 février 1963.

(¹) M. FARADAY, *Experimental Researches in Electricity*, Series IV, part. 416, 1833.
(²) J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Dover Publications Inc., New York.
(³) I. PRIGOGINE, *Contribution à la théorie des électrolytes forts*, Gauthier-Villars, Paris, 1939.
(⁴) J. ZARZYCKI, *J. Phys. Rad.*, 19, nº 4, avril 1959, 13 A.
(⁵) M. ABRAHAM et J. BRENET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2921.
(⁶) M. ABRAHAM, J. DUPUY et J. BRENET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4148.
(⁷) M. ABRAHAM, J. DUPUY, J. GUION et J. BRENET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4290.
(⁸) M. ABRAHAM, J. DUPUY, J. GUION et J. BRENET, *Com. Int. Thermo. Cin. Electrochim.*, Rome, 1962, (sous presse, *Electrochim, Acta.*)

(*Laboratoire de Chimie physique du Solide et Électrochimie, Faculté des Sciences Strasbourg.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une généralisation de l'équation de McMillan-Veksler.* Note (*) de MM. **João Andrade e Silva** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude du domaine d'application de l'équation classique de McMillan et Veksler montre qu'elle n'est valable que pour des trajectoires (supposées circulaires) dont le rayon est plusieurs fois plus grand que la distance correspondante entre les dees. Dès lors se pose le problème de décrire les oscillations de phase quand cette condition n'est pas encore satisfaite. Nous discutons ici ce problème et proposons une généralisation de l'équation de McMillan-Veksler qui serait valable dès le voisinage du centre de la machine. Ces résultats seront d'ailleurs précisés et développés dans un travail ultérieur.

Désignons par $\omega_i(t)$ la vitesse angulaire *moyenne* de l'ion, par $\omega_0$ la pulsation de la h. f. accélératrice et par $\omega$ la grandeur

$$\omega = \frac{ec\,\mathrm{B}(r)}{\mathrm{E}}, \tag{1}$$

où B est l'induction magnétique et E l'énergie totale. On sait que $\omega_i = (\omega + \omega_0)/2$ tant que le rayon des trajectoires est assez petit pour qu'elles restent toujours extérieures aux lèvres des dees et que $\omega_i = \omega$ quand le rayon est assez grand pour que le temps de passage de l'ion dans l'intervalle des dees soit petit devant la période de rotation. Une interpolation convenable nous donne alors comme expression de la vitesse angulaire moyenne pendant *toute* la durée du mouvement, dès le voisinage du centre de la machine

$$\omega_i = \frac{\omega(\omega + \omega_0)}{\omega + \omega_0 + \mathrm{R}(\omega - \omega_0)}; \qquad \mathrm{R} = \frac{2\alpha}{\pi}. \tag{2}$$

Nous représentons par $2\alpha$ l'angle sous lequel est vu du centre de la machine l'un des arcs de trajectoire compris dans l'intervalle des dees.

Dérivons (1) par rapport au temps et éliminons $dr/dt$ en utilisant l'expression relativiste de l'énergie et l'équation $v = \omega_i r$. Avec les définitions habituelles de l'indice du champ $n$ et de la fonction K [1], il vient

$$\frac{1}{\omega}\frac{d\omega}{dt} = \frac{n}{\omega_i}\frac{d\omega_i}{dt} - (1-n)\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{E}}\frac{d\mathrm{E}}{dt}. \tag{3}$$

Si nous remarquons que, vu la définition de R et le fait que $n$ a des valeurs très faibles dans toute la région centrale, $n\mathrm{R}$ est toujours négligeable devant l'unité, l'ensemble des équations (1) et (3) permet d'écrire

$$\frac{d\omega}{dt} = n\frac{d\omega_i}{dt} - (1-n)\frac{\mathrm{K}\omega}{\mathrm{E}}\frac{d\mathrm{E}}{dt}. \tag{4}$$

D'autre part, différentions (2) par rapport au temps, ce qui nous donne

$$(5)\qquad [\omega+\omega_0+R(\omega-\omega_0)]^2\frac{d\omega_i}{dt}$$
$$=[(\omega+\omega_0)^2+R(\omega^2-2\omega\omega_0-\omega_0^2)]\frac{d\omega}{dt}+2R\omega^2\frac{d\omega_0}{dt}-\omega(\omega^2-\omega_0^2)\frac{dR}{dt}.$$

Des considérations géométriques nous donnant par ailleurs,

$$\frac{dR}{dt}=\frac{S_1}{\omega_i}\frac{d\omega_i}{dt}+\frac{S_2K}{E}\frac{dE}{dt},$$
$$\left[\text{où}\quad S_1=\frac{2\operatorname{tg}\alpha}{\pi},\quad S_2=\frac{S_1}{K}\left(1-\frac{c^2}{v^2}\right)\right],$$

l'expression (5) prendra la forme

$$(6)\quad [(\omega+\omega_0)^2+(R^2+S_1R)(\omega-\omega_0)^2+(S_1+2R)(\omega^2-\omega_0^2)]\frac{d\omega_i}{dt}$$
$$=[(\omega+\omega_0)^2+R(\omega^2-2\omega\omega_0-\omega_0^2)]\frac{d\omega}{dt}+2R\omega^2\frac{d\omega_0}{dt}-S_2(\omega^2-\omega_0^2)\frac{K\omega}{E}\frac{dE}{dt}.$$

Éliminons $d\omega/dt$ entre les équations (4) et (6) et introduisons dans le résultat la nouvelle variable $\delta=\omega-\omega_0$. En tenant compte de ce qu'on peut toujours négliger $\delta^2$ devant $\omega_0^2$, on obtient

$$[2\omega_0+2\delta+2R\delta+S_1\delta-n(2\omega_0+4\delta-R\omega_0)]\frac{d\omega_i}{dt}$$
$$+[(1-n)(2\omega_0+2\delta-R\omega_0+S_2\delta]\frac{K\omega}{E}\frac{dE}{dt}=R(\omega_0+2\delta)\frac{d\omega_0}{dt},$$

soit encore, avec une approximation très satisfaisante,

$$(7)\quad (2\omega_0+2\delta+2R\delta+S_1\delta)\frac{d\omega_i}{dt}+(2\omega_0+2\delta-R\omega_0+S_2\delta)\frac{K\omega}{E}\frac{dE}{dt}=R(\omega_0+2\delta)\frac{d\omega_0}{dt}.$$

Le déphasage $\varphi$ étant défini comme d'habitude par la différence à chaque instant entre les azimuths de la position de l'ion et de la tension crête de la h. f., il en résulte que

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2}=\frac{d\omega_i}{dt}-\frac{a\omega_0}{dt}$$

et l'équation (7) devient, après arrangement des termes,

$$(8)\qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2}+\frac{2\omega_0+2\delta-R\omega_0+S_2\delta}{2\omega_0+2\delta+2R\delta+S_1\delta}\frac{K\omega}{E}\frac{dE}{dt}=-\frac{2\omega_0+2\delta-R\omega_0+S_1\delta}{2\omega_0+2\delta+2R\delta+S_1\delta}\frac{d\omega_0}{dt}$$

ou encore, en première approximation,

$$(9)\qquad \frac{\pi}{\pi-\alpha}\frac{d^2\varphi}{dt^2}+\frac{K\omega}{E}\frac{dE}{dt}=-\frac{d\omega_0}{dt}.$$

Exprimons sous forme précise le gain d'énergie de l'ion correspondant au passage (de durée $\tau$) dans l'intervalle des dees

$$(10)\qquad \Delta E=\frac{2eV}{\omega_0\tau}\sin\left(\frac{\omega_0\tau}{2}\right)\sin\varphi.$$

Un développement limité du sinus nous permet ainsi d'écrire, par exemple à la place de l'équation (9),

$$\frac{\pi}{\pi-\alpha}\frac{d^2\varphi}{dt^2}+\frac{eV}{\pi}\sin\varphi\left(1-\frac{\omega_0^2\tau^2}{24}\right)\frac{K\omega^2}{E}=-\frac{d\omega_0}{dt}. \tag{11}$$

Si nous admettons maintenant l'existence d'une phase « synchrone » $\varphi_s$, qui satisfait donc à la relation

$$\frac{eV}{\pi}\sin\varphi_s\left(1-\frac{\omega_0^2\tau^2}{24}\right)\frac{K\omega^2}{E}=-\frac{d\omega_0}{dt}. \tag{12}$$

l'équation (11) deviendra

$$\frac{\pi}{\pi-\alpha}\frac{24}{24-\omega_0^2\tau^2}\frac{E}{K\omega^2}\frac{d^2\varphi}{dt^2}+\frac{eV}{\pi}\sin\varphi=\frac{eV}{\pi}\sin\varphi_s$$

ou, ce qui revient approximativement au même,

$$\left[1+\frac{\alpha}{\pi}+2{,}61\frac{\alpha^2}{\pi^2}\right]\frac{E}{K\omega^2}\frac{d^2\varphi}{dt^2}+\frac{eV}{\pi}\sin\varphi=\frac{eV}{\pi}\sin\varphi_s. \tag{13}$$

Cette équation, comme celle légèrement plus rigoureuse qu'on peut obtenir en introduisant *mutatis mutandis* (10) et (12) dans (8), joue effectivement le rôle d'une équation de McMillan-Veksler généralisée. Tout en se réduisant à celle-ci dès que les rayons des trajectoires deviennent assez grands, elle est néanmoins valable dès que ces trajectoires pénètrent tant soit peu entre les lèvres des dees. Formellement elle ne se distingue néanmoins de l'équation classique des oscillations de phase que par la présence d'un facteur supplémentaire dans l'expression du moment d'inertie du modèle pendulaire correspondant. La forme de ce facteur montre d'ailleurs que l'erreur commise en utilisant l'équation classique de McMillan-Veksler est de l'ordre de grandeur de la fraction de la période de rotation de l'ion pendant laquelle il reste dans l'intervalle des dees.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) D. Bohm et L. Foldy, *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 249.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay* et *Institut Henri Poincaré, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Synthèse d'un facteur de tension par un quadripôle en échelle.* Note (*) de M. **Oscar Beaufays**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Étant donné une source de force électromotrice de résistance interne $R_s$ et une utilisation de résistance $R_u$, on montre qu'il est possible de synthétiser un facteur de tension imposé $G(p)$, par un quadripôle en échelle. La structure fondamentale utilisée est formée de la mise en cascade de quadripôles élémentaires et permet de séparer l'influence de chacun d'eux. Ainsi, chaque « cellule » réalise quelques zéros et quelques pôles de $G(p)$.

1. Structure fondamentale. — On considère un quadripôle en échelle ayant la structure indiquée à la figure 1.

Le quadripôle est alimenté par une source de force électromotrice E ayant une résistance interne $R_s$.

L'utilisation est constituée par une résistance $R_u$.

Les résistances $R_1, \ldots, R_n$ sont choisies de manière telle que

$$R_s \leq R_1 \leq \ldots \leq R_n. \tag{1}$$

Aux résistances $R'_1, \ldots, R'_n$, on donne les valeurs suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} R'_1 = R_1 - R_s, \\ R'_2 = R_2 - R_1, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ R'_n = R_n - R_{n-1}. \end{array}\right. \tag{2}$$

Les impédances $Z_i$ ($i = 1, \ldots, n$) sont arbitraires.

Pour les $Z'_i$, on choisit

$$Z'_i = \frac{R_i^2}{Z_i} \quad (i = 1, \ldots, n). \tag{3}$$

Par application répétée du théorème de Thévenin, on peut démontrer le

Théorème. — *Si les éléments du quadripôle de la figure* 1 *satisfont aux relations* (2) *et* (3), *on a*

$$\frac{E}{V_u} = \left(1 + \frac{R_n}{R_u}\right) \prod_{i=1}^{n} \left(1 + \frac{R_i}{Z_i}\right). \tag{4}$$

(Dans cette expression, $V_u$ désigne la différence de potentiel aux bornes de la résistance $R_u$.)

2. Synthèse d'un quadripole réalisant un facteur de tension imposé.

Problème. — *On donne une source de force électromotrice* E *dont la résistance interne est* $R_s$, *et une résistance d'utilisation* $R_u$.

*On demande de construire un quadripôle en échelle ayant la structure fondamentale du paragraphe 1, de manière telle qu'on ait*

$$\frac{V_u}{E} = G(p),$$

*où* G $(p)$ *est une fonction de la variable complexe p dont on impose les pôles et les zéros.*

Pour que le problème admette une solution, il faut que la fonction G $(p)$ satisfasse aux conditions suivantes :

1. G $(p)$ est une fonction rationnelle à coefficients réels.
2. Les pôles de G $(p)$ sont situés dans le demi-plan $\text{Re}\,p < 0$.
3. Les zéros de G $(p)$ sont situés dans le demi-plan $\text{Re}\,p \leqq 0$.

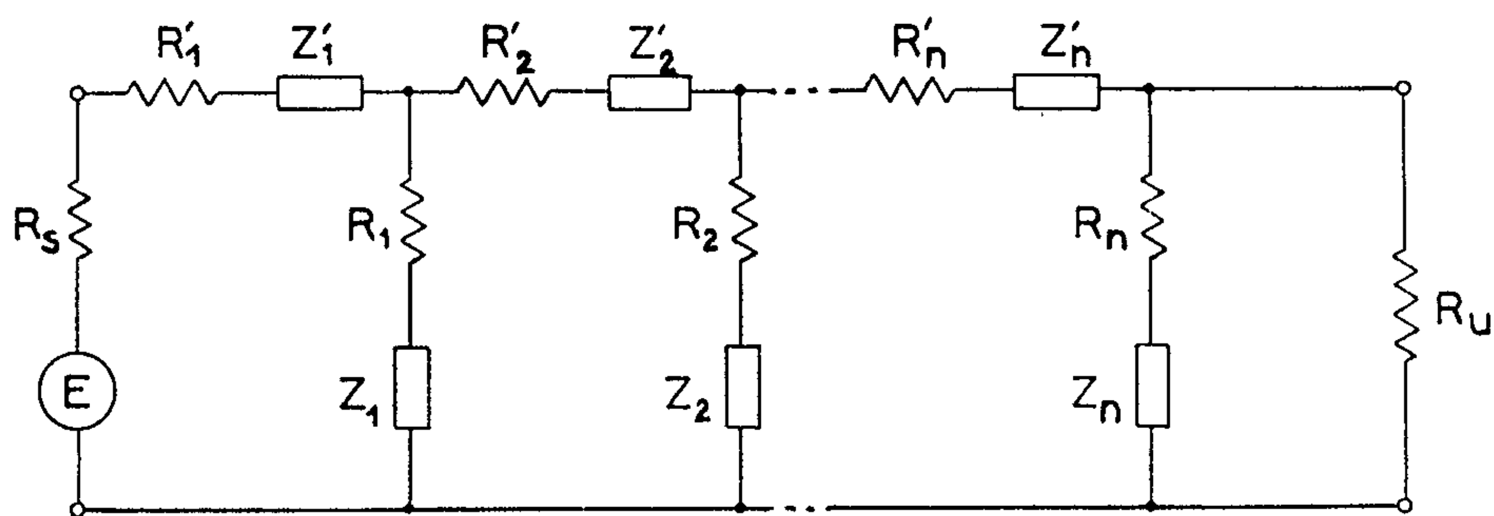



Fig. 1.

Le principe de la solution consiste dans l'exploitation des deux remarques suivantes :

1. Chaque cellule de la structure fondamentale produit un zéro de transmission aux points où $Z_i = 0$ et un pôle de transmission aux points où $R_i + Z_i = 0$.

2. Si $p_0$ est zéro simple de transmission de $m$ cellules, et pôle simple de transmission de $n$ cellules :

si $m > n$, $p_0$ est zéro de transmission de la structure complète, avec la multiplicité $m - n$;

si $m < n$, $p_0$ est pôle de transmission de la structure complète, avec la multiplicité $n - m$;

si $m = n$, $p_0$ est point ordinaire de la structure complète.

2.1. Cellules élémentaires (*fig.* 2) :

*Type* 1. — Soit à réaliser :

— deux zéros de transmission aux points $\pm j\omega_0$;

— un pôle de transmission au point $p_1 < 0$.

On choisit à cet effet :

$$Z = Lp + \frac{1}{Cp}.$$

On devra avoir

$$LC = \frac{1}{\omega_0^2} \quad \text{et} \quad LCp_1^2 + RCp_1 + 1 = 0.$$

La première équation fournit la valeur de LC, la seconde celle de C (R étant fixé); d'où celle de L.

On remarquera que la cellule réalise, intempestivement, un pôle supplémentaire au point

$$p_2 = \frac{\omega_0^2}{p_1}.$$

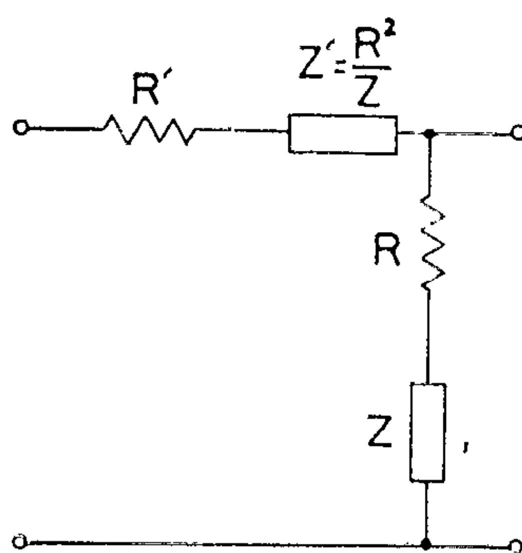



Fig. 2.

*Type* 2. — Soit à réaliser :

— deux zéros de transmission aux points $-\alpha \pm j\beta$ ($\alpha > 0$, $\beta > 0$);

— un pôle de transmission au point $p_1 < 0$.

On choisit à cet effet :

$$Z(p) = H \frac{p^2 + 2\alpha p + \alpha^2 + \beta^2}{p + \gamma}.$$

Pour que Z ($p$) soit une fonction d'entrée, on choisira

$$\gamma \leqq 2\alpha.$$

On choisira aussi

$$\gamma \leqq -p_1$$

pour que l'expression

$$H = -R \frac{p_1 + \gamma}{p_1^2 + 2\alpha p_1 + \alpha^2 + \beta^2}$$

soit positive.

De cette manière, les exigences de l'énoncé seront satisfaites.

On remarquera, ici encore, que la cellule réalise, intempestivement, un pôle supplémentaire en un point $p_2 < 0$.

*Type* 3. — Soit à réaliser :

— deux pôles de transmission aux points $-A \pm jB$ ($A > 0$, $B > 0$);

— un zéro de transmission à l'infini.

On choisit à cet effet :

$$Z(p) = H \frac{p + \gamma}{p^2 + 2\alpha p + \alpha^2 + \beta^2}$$

et l'on montre sans difficulté qu'il est possible de choisir $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ et H de manière telle que $Z(p)$ soit une fonction d'entrée et que les conditions imposées soient satisfaites.

Il apparaît, intempestivement, un zéro de transmission en un point du demi-axe $p < 0$.

*Types* 4 *et* 5. — Soit à réaliser :

— un pôle de transmission au point $p_1 < 0$;

— un zéro de transmission en un point fixé du demi-axe $p \leq 0$ ou à l'infini.

On vérifie aisément qu'on arrive au résultat cherché en choisissant :

$$\text{soit}\quad Z(p) = a + \frac{b}{p};$$
$$\text{soit}\quad Z(p) = a + bp.$$

2.2. Mise en œuvre de la méthode. — On commencera par réaliser les singularités imposées en dehors du demi-axe $p \leq 0$ en utilisant des cellules de type 1, 2 ou 3.

Pour réaliser les autres singularités et pour se débarrasser des singularités intempestives éventuelles, on aura recours aux cellules de type 4 ou 5.

(*) Séance du 25 février 1963.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Observation des macles du zinc provoquées par des déformations plastiques.* Note (*) de Mme **Alice Le Lann**, MM. **Jean Garigue** et **Paul Larroque**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les diagrammes des macles de zinc sont prévus théoriquement en admettant que les plans (0001) des deux cristaux maclés sont perpendiculaires. L'expérience confirme cette approximation.

Une face ABCD $(10\bar{1}0)$ de zinc a été obtenue par cassure d'un monocristal cylindrique dont le plan (0001) est parallèle à l'axe du cylindre. La face est ensuite polie mécaniquement, puis chimiquement dans la solution indiquée par J. J. Gilman ([1]).

Un examen microscopique en lumière polarisée révèle la présence de macles (*fig.* 1) dont les traces sont parallèles à la direction compacte AB $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

On suppose que ces macles se forment par déformation plastique lors de la cassure du monocristal.

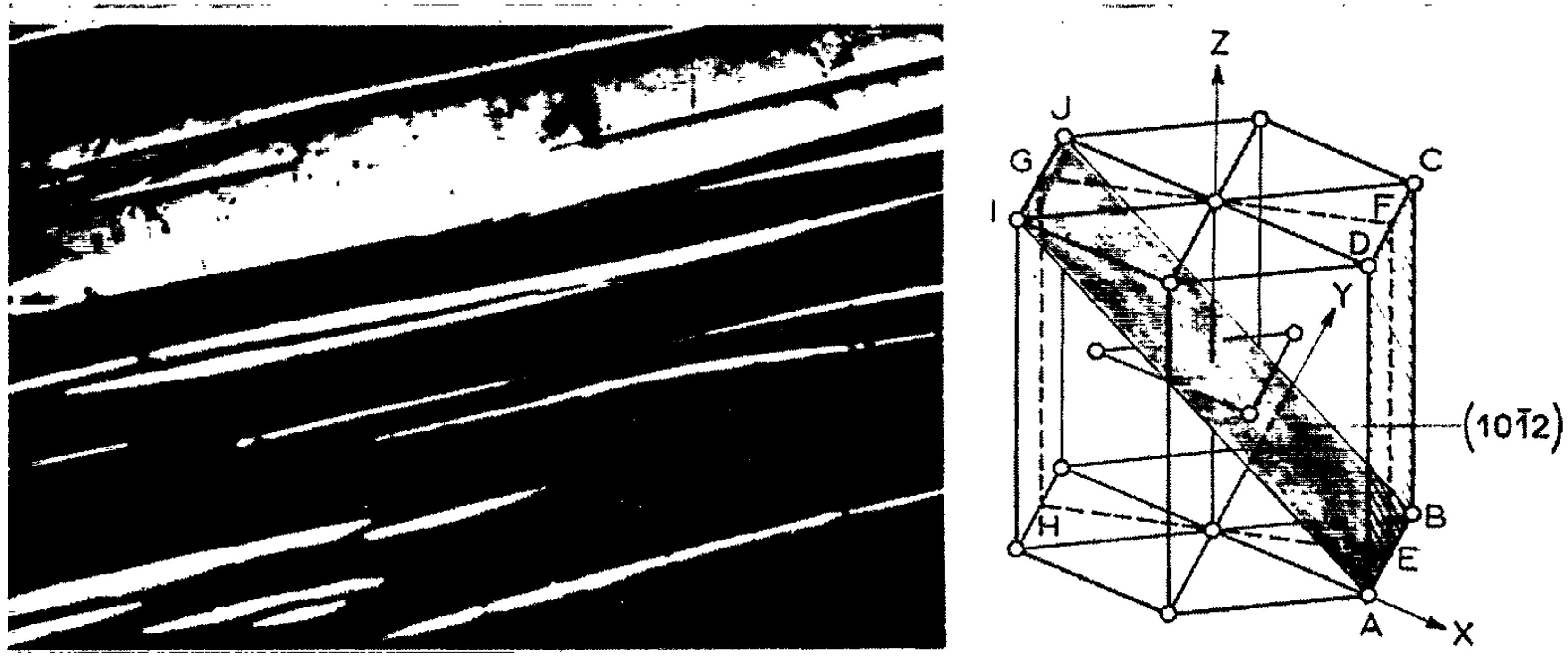


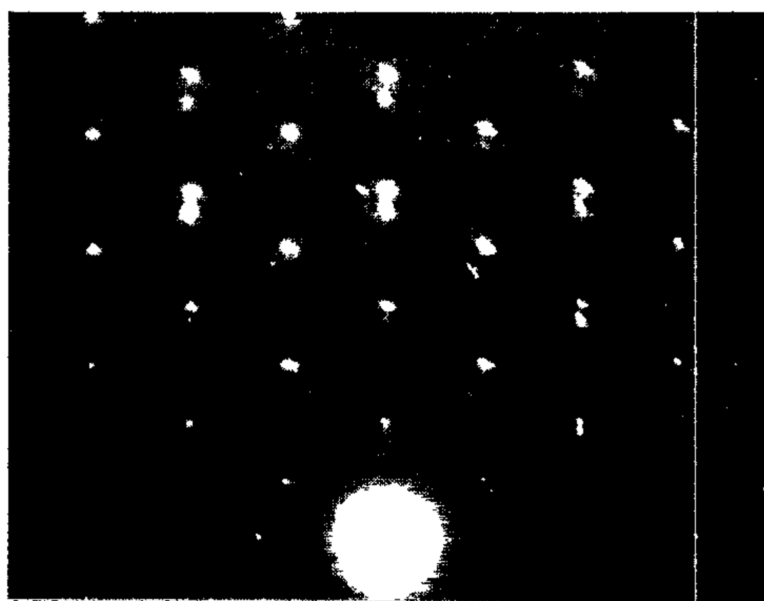

Fig. 1.

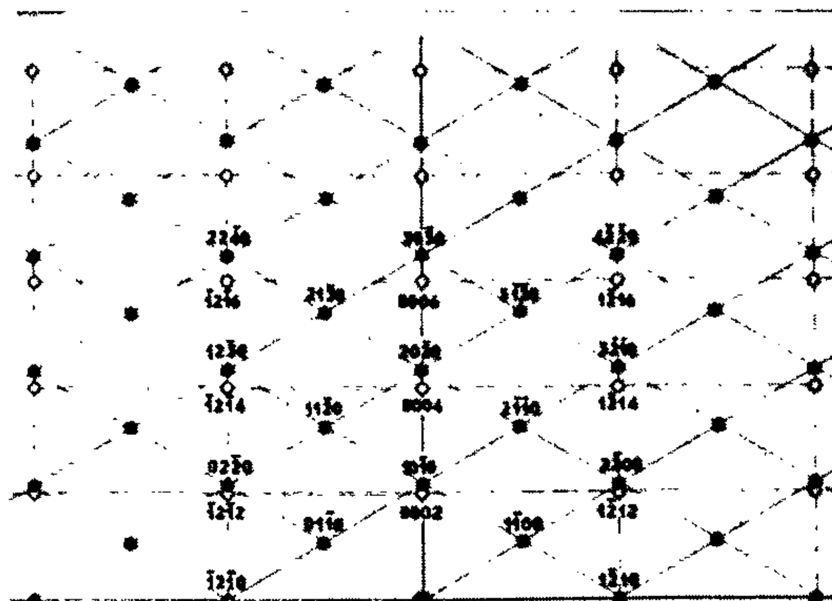
L'échantillon est observé en diffraction électronique par réflexion. On obtient une série de diagrammes résultant de la superposition des réflexions provenant de la matrice et de la macle. Le plan de macle est le plan ABJI $(10\bar{1}2)$ (*fig.* 1). Les deux cristaux maclés ont en commun, outre le plan de macle, le plan EFGH $(\bar{1}210)$ et l'angle entre leurs plans (0001) est de 86°.

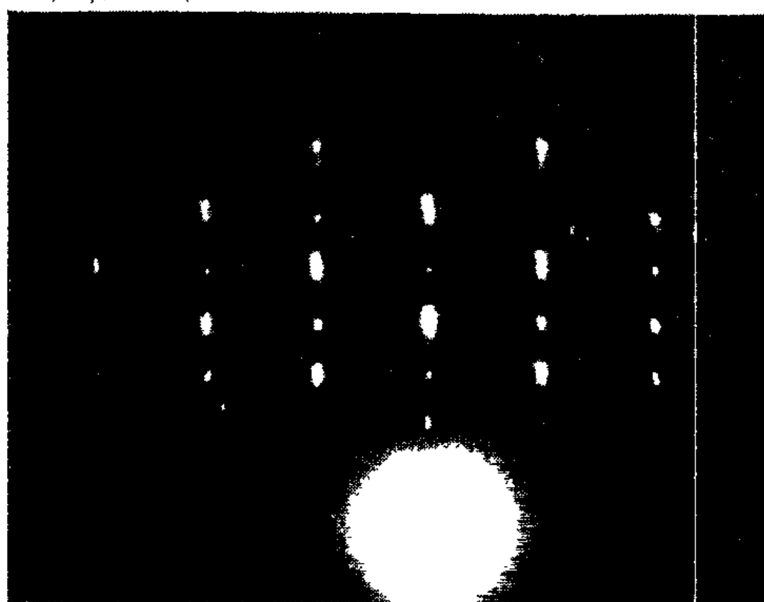
Pour obtenir les diagrammes théoriques (*pl.* 1 *b*, 2 *b* et 3 *b*) donnés en diffraction par le cristal et sa macle, on a construit le réseau réciproque de l'ensemble en utilisant le fait que les deux cristaux maclés ont en

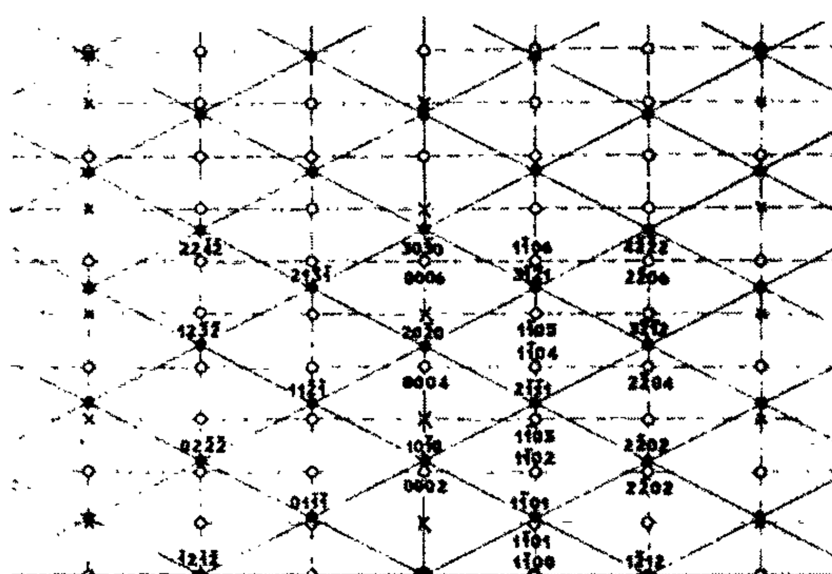
commun le plan $(1\bar{2}10)$ et en admettant que les plans $(000\bar{1})$ sont perpendiculaires.

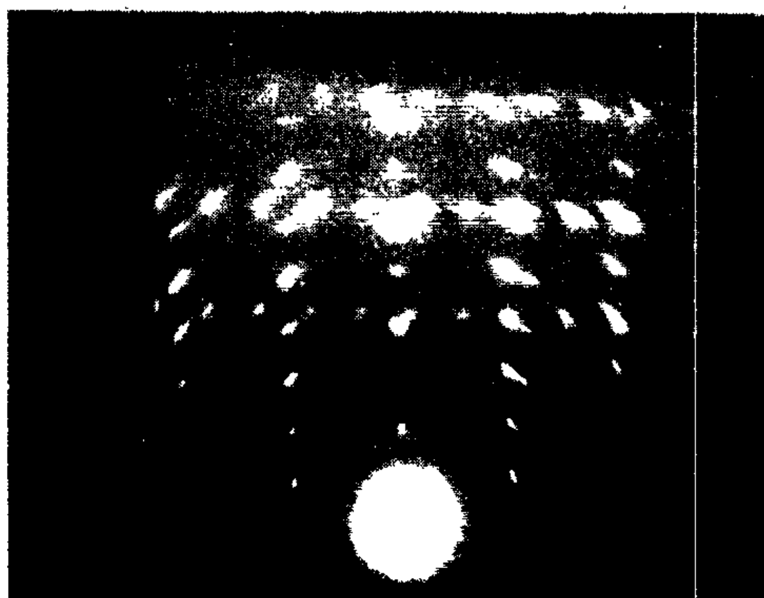
*Planches* I *a et* I *b*. — Matrice : face $(10\bar{1}0)$, azimut $[0001]$; Macle : face $(0001)$, azimut $[10\bar{1}0]$.

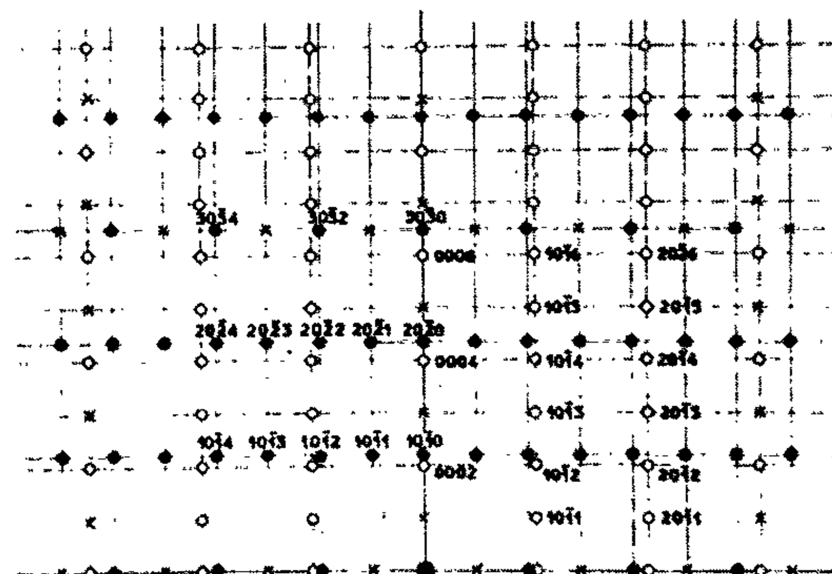

1a


1b


2a


2b


3a


3b

Planches I à 3.

Les réflexions dues à la matrice (point ●) forment des hexagones réguliers. Le diagramme de la macle (cercles o) est, en supposant rectangulaires les deux directions [0001] de la matrice et de la macle, un réseau de rectangles caractéristique d'une face (0001) examinée sous l'azimut $[10\bar{1}0]$. Le diagramme observé (1 *a*) confirme que cette approximation est valable.

*Planches* 2 *a et* 2 *b*. — Matrice : face $(10\bar{1}0)$, azimut $[\bar{1}2\bar{1}1]$; Macle : face (0001), azimut $[11\bar{2}0]$.

Le diagramme théorique (2 *b*) a été établi en admettant que l'azimut d'observation $[\bar{1}2\bar{1}1]$ dans la matrice, est confondu avec l'azimut $[11\bar{2}0]$, dans la macle. En réalité, ces deux directions font un angle de 1°,75. Cette nouvelle approximation a cependant permis de prévoir le diagramme expérimental (2 *a*). Il apparaît en outre, dans ce dernier, des réflexions supplémentaires (croix, ×) dues à la double diffraction.

*Planches* 3 *a et* 3 *b*. — Matrice : face $(10\bar{1}0)$, azimut $[\bar{1}2\bar{1}0]$; Macle : face (0001), azimut $[\bar{1}2\bar{1}0]$.

Les diagrammes donnés par la matrice et sa macle se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 86° autour de l'azimut d'observation. Sur la planche 3 *b*, cet angle est droit, puisque dans toutes nos constructions nous avons supposé que les deux directions sont rectangulaires. Sur la planche 3 *a*, le décalage angulaire de 4° est nettement visible. Ici encore, il apparaît des réflexions supplémentaires (croix, ×) dues à la double diffraction.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. J. GILMAN, *J. Metals*, Sect. II, 8, n° 8, 1956, p. 998.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Étude de la structure de couches minces de bismuth et d'antimoine déposées par vaporisation thermique sur des faces de clivage de bismuth et d'antimoine.* Note (*) de Mlle **Monique Baux**, MM. **Jean-Jacques Couderc** et **Nguyen Quat-Ti**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les dépôts de métaux rhomboédriques (bismuth et antimoine) vaporisés sur support rhomboédrique présentent une anomalie : pour la majorité des cristallites la face $(\bar{1}11)$ se dépose parallèlement à la face (111) du support. Les diagrammes obtenus après attaque ionique du dépôt redonnent l'épitaxie véritable, la face (111) du dépôt étant parallèle à la face (111) du support.

On utilise comme support des monocristaux rhomboédriques (bismuth et antimoine) fraîchement clivés.

Un cristal rhomboédrique peut être assimilé à un cristal CFC légèrement déformé; les axes ne sont plus rectangulaires mais font un angle de 87°65′ pour le bismuth et de 87°53′ pour l'antimoine. Il est donc possible et aussi plus commode, pour désigner les plans réticulaires de ces cristaux, d'employer des indices « pseudo-cubiques ». Cette notation est utilisée dans cet article.

Les faces de clivage sont des faces (111) qu'on observe dans le diffractographe sous l'azimut $[0\bar{1}1]$. Au préalable on effectue un nettoyage ionique à l'aide d'un canon oscillant placé à l'intérieur de l'appareil.

A. Dépôts sur des faces de clivage de bismuth. — *a. Dépôt de bismuth.* — On vaporise 5 mg de bismuth et l'on constate que le diagramme obtenu ($A_2$) est légèrement différent de celui du support ($A_1$) : Le calcul, à partir du diagramme, de la distance interréticulaire des plans déposés parallèlement à la face de clivage donne une valeur $d_1 = 3{,}74$ Å différente de la valeur 3,946 Å correspondant à la distance entre les plans (111). L'espacement $d_1$ correspond à l'intervalle réticulaire des plans de la famille $\{\bar{1}11\}$ qui se déposent donc sur les plans (111) du support. On obtient ainsi le diagramme correspondant à face (111) observée sous l'azimut [101]. On effectue ensuite dans l'appareil, sans déplacer l'échantillon, une corrosion ionique progressive du dépôt. Sur le diagramme $A_3$ on voit apparaître les réflexions du support. Il y a coïncidence des directions [111] du support et $[\bar{1}11]$ du dépôt. La figure 1 représente le diagramme $A_3$ indexé.

*b. Dépôt d'antimoine.* — Dans les mêmes conditions on observe :

1° Immédiatement après le dépôt :

*Diagramme* $B_1$ : Comme pour le bismuth des réflexions correspondant au dépôt de plans $(\bar{1}11)$ parallèlement au support. Cependant, on aperçoit les réflexions faibles dues aux plans (111) de l'antimoine ($d_{(111)} = 3{,}758$ Å et $d_{(\bar{1}11)} = 3{,}54$ Å).

2° Après balayage ionique :

*Diagramme* $B_2$ : L'intensité des réflexions (111) est renforcée.

*Diagramme* $B_3$ : Les réflexions (111) de l'antimoine sont seules visibles.

*Diagramme* $B_4$ : On note l'apparition des réflexions (111) du support (bismuth) au-dessous des réflexions (111) de l'antimoine.

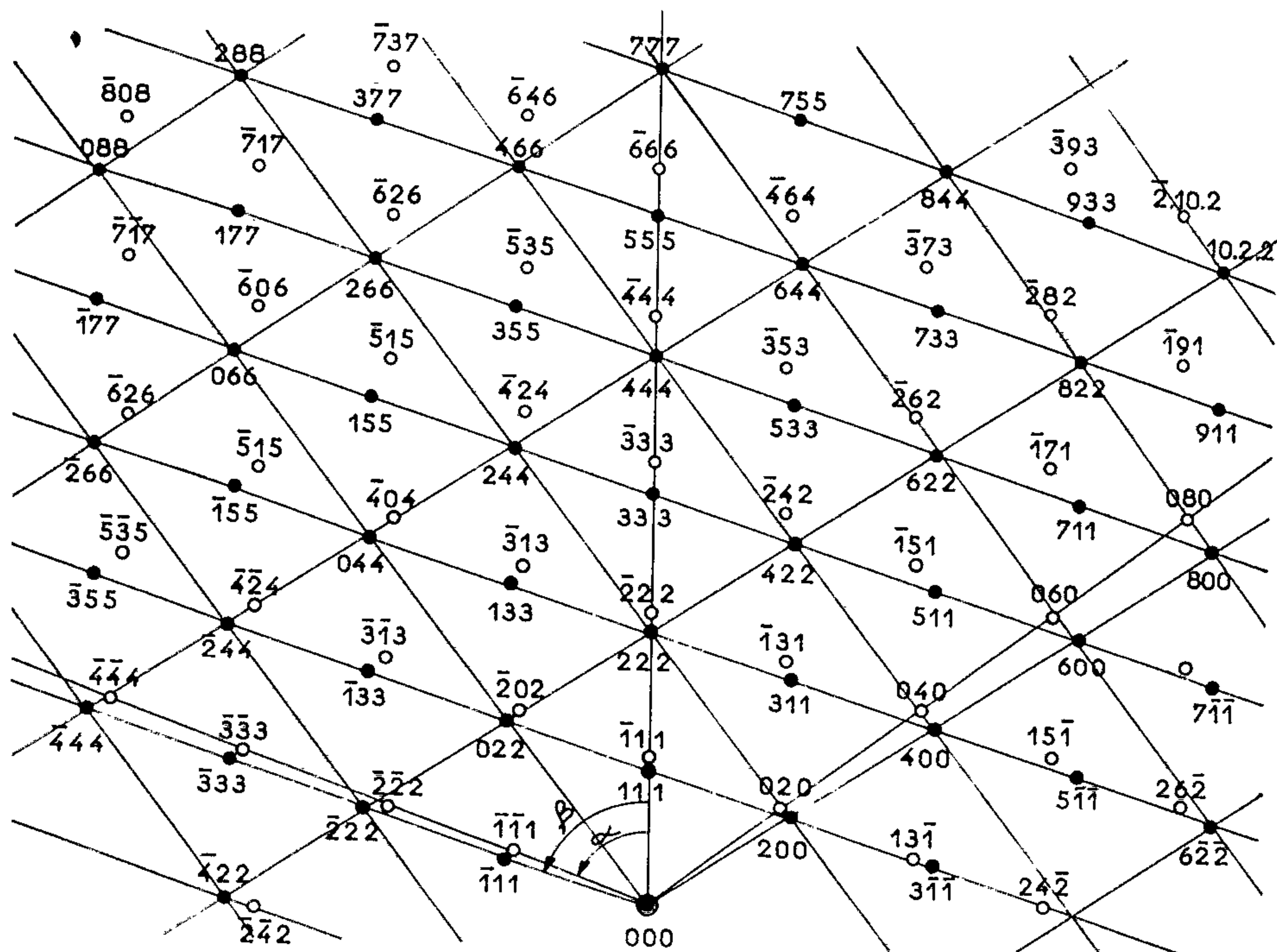



Fig. 1.

On peut supposer que pendant la vaporisation, il y a dépôt simultané de cristallites orientés avec la face (111) ou $(\bar{1}11)$ parallèle au support. Le facteur de multiplicité, trois fois plus grand pour la famille de plans (111) que pour la famille (111), peut expliquer la prédominance des cristallites orientés (111). Le bombardement ionique semble provoquer une réorientation parallèlement au support.

Cette anomalie d'empilement a été signalée par Ling-Yang pour l'antimoine déposé électrolytiquement sur une face de clivage de l'antimoine [1].

B. Dépôt sur des faces de clivage d'antimoine. — Dans les mêmes conditions on a étudié des dépôts de bismuth et d'antimoine sur une face de clivage d'antimoine. Les résultats sont similaires :

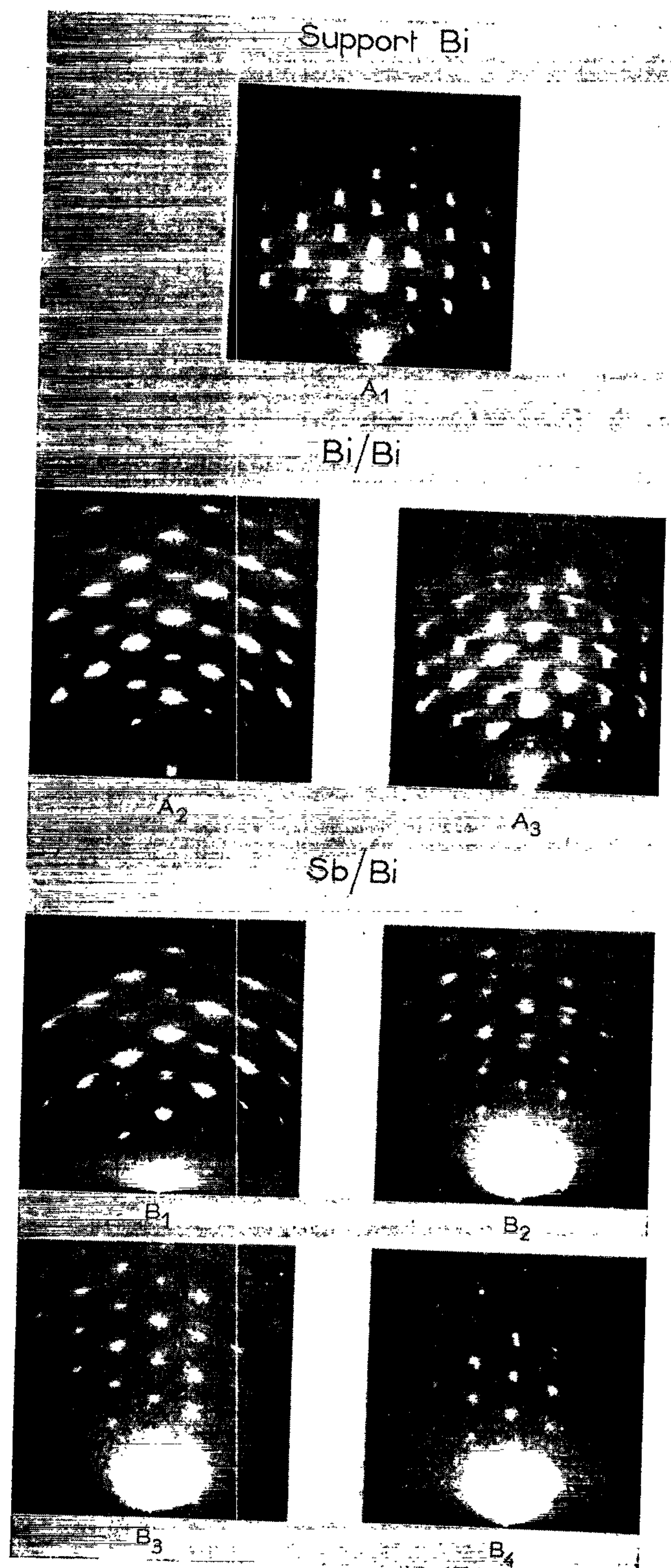



Fig. 2.

*a. Dépôt d'antimoine.* — Les plans $(\bar{1}11)$ du dépôt d'antimoine sont parallèles au support. Le balayage ionique fait apparaître les réflexions (111) du support.

*b. Dépôt de bismuth.* — Comme pour les dépôts d'antimoine sur bismuth, les réflexions $(\bar{1}11)$ sont très intenses tandis que les réflexions (111) sont plus faibles. Après balayage leurs intensités deviennent comparables, puis les réflexions (111) du bismuth disparaissent et celles du support apparaissent au-dessus.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) Ling-Yang, *J. Appl. Phys.*, 1954, p. 184.

*(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'émission de* He-Ne.
Note (*) de M^{lle} **Janine Fache**, présentée par M. Jean Lecomte.

Deux bandes qui semblent attribuables à l'ion $He\text{-}Ne^+$ ont été observées vers 4 238 Å. Leur bonne résolution a permis la détermination des constantes de rotation de cet ion.

Le spectre de He-Ne a été mentionné, pour la première fois, par Druyvesteyn ([1]). L'étude, à l'aide d'un spectrographe peu dispersif, a été précisée par Oskam et Jongerius ([1]), et a confirmé l'existence de bandes attribuables à cette molécule dans les régions de 4 270-4 235 Å et 4 144-3 964 Å. Enfin des études, à l'aide d'un spectrographe de masse par Pahl ([3]), ont montré l'existence de l'ion $He\text{-}Ne^+$.

Nous avons repris l'étude optique des bandes dans la région 4 270-4 235 Å, à l'aide d'un spectrographe à réseau à grande dispersion. La source est constituée par une lampe à cathode creuse, refroidie dans l'air liquide. L'étude préalable des conditions optimales d'obtention de ce spectre nous a conduit à opérer sous une pression de 4 mm de mercure, intensité de courant 50 mA, proportion hélium-néon égale à 1. L'intensité relative des bandes semble peu dépendre du courant qui traverse la lampe, et passer par un maximum assez plat, quand la pression varie; dans les conditions adoptées' celle des raies dues aux ions $He^+$ et $Ne^+$ est minimale.

Une pose de 5 h, nous a donné un spectre relativement exempt d'impureté, et nous avons pu constater l'existence d'une bande dégradée vers le rouge dont la tête se situe à 4 238,72 Å. Le pointé des raies n'a pas été fait directement sur la plaque photographique, mais sur un enregistrement photométrique de la plaque, dont l'étalonnage est rendu possible par la présence des raies du néon ionisé dans cette région.

La dispersion non linéaire est de l'ordre de 1,82 $cm^{-1}$ par centimètre. La précision obtenue, la détermination des nombres d'ondes est de l'ordre de 0,25 $cm^{-1}$.

Dans l'hypothèse la plus probable, *a priori*, d'une transition $2\Pi\ {}^2\Sigma$ nous avons pu établir l'équation des branches $P_1$, $Q_1$, $R_1$, $P_{12}$ et nous avons trouvé :

$$n = 23\,591{,}18 - 2{,}70\,m - 0{,}184\,m^2 \qquad \text{pour} \begin{cases} P_{12} \\ R_1 \end{cases}$$

$$n = 23\,592{,}00 - 0{,}90\,m - 0{,}184\,m^2 \qquad \text{pour} \begin{cases} P_1 \\ Q_1 \end{cases}$$

en posant $|m| = J' + 1/2$. Ce qui donne les valeurs des constantes $B'$ et $B''$ correspondantes :

$$B' = 0{,}716\ cm^{-1},$$
$$B'' = 0{,}906\ cm^{-1},$$
$$B' - B'' = 0{,}174\ cm^{-1} + 0{,}04\ cm^{-1}.$$

Dans chaque branche, les raies ont pu être classées jusqu'au n° 20 environ, et l'intensité passe par un maximum très plat pour $m = 13\text{-}14$.

Par ailleurs, en même temps que la bande précédente, apparaît, vers 4 261,6 Å, un pic mal résolu, encadré par deux séries de raies, presque symétriques très bien résolues, dont l'intensité semble suivre la loi caractéristique de Hohl-London.

Il semble probable qu'il s'agit d'une autre bande de la même molécule, caractérisée par des valeurs de B′ et B″, presque égales, les deux séries de raies symétriques constituent les branches $P_{12}$ et $R_1$, le pic des branches Q et P non résolues. Une détermination des nombres d'ondes permet de donner pour équation des branches $P_{12}$ et $R_1$ :

$$n = 23\,460,00 - 2,4\,m - 0,010\,m^2$$

et pour $B' = 0,79\ \text{cm}^{-1}$, $B'' = 0,80\ \text{cm}^{-1}$ :

$$B' - B'' = 0,01\ \text{cm}^{-1}.$$

La précision sur B′ et B″ est nettement moins bonne que pour la première bande, étant donnée la faible valeur de $B' - B''$.

Nous avons dans les deux cas négligé les termes d'ordre supérieur à 2. Ceux-ci semblent cependant accessibles.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) DRUYVESTEYN, *Nature*, 28, 1931, p. 1076.

(2) OSKAM et JONGERIUS, Utrecht, 1958.

(3) PAHL et WEIMAR, *Z. Naturforsch.*, 12 *a*, 1957, p. 926.

(*Institut de Physique de Lille.*)

CRISTALLOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Structure des couches d'oxydes de niobium.* Note (*) de MM. **Robert Potier**, **Robert Cabala** et **Jean-Pascal Valentin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la couche d'oxyde formée dans l'air à 900°C durant 1 mn est constituée de deux strates : l'une adhérente et orientée, l'autre non orientée. On donne une méthode permettant de détacher la strate non orientée. On étudie la composition de ces deux strates. La strate superficielle est composée exclusivement de $Nb_2O_5$ L, la strate adhérente est composée d'autres oxydes présentant une orientation en relation avec la matrice.

Un échantillon de niobium en feuille laminée a été chauffé dans l'air à 900°C pendant 1 mn. La couche d'oxydes ainsi formée sur l'échantillon était de couleur gris bleutée. Un diagramme de diffraction de rayons X avec la radiation $K_{\alpha_1}$ du cobalt permit d'identifier dans cette couche d'oxydes la présence de $Nb_2O_5$L de structure pseudohexagonale ($a_0 = 3{,}607$ Å; $c_0 = 3{,}925$ Å), de NbO de structure cubique ($a = 4{,}20$ Å) et de $NbO_2$ qui après Brauer présente une structure tétragonale semblable au rutile, plus une ou plusieurs phases non identifiées dans la littérature (*voir* tableau I).

Tableau I.

| Distances interréticulaires $d_{hkl}$ (Å). | NbO (*hkl*). | $NbO_2$ (*hkl*). | $Nb_2O_5$ L (*hkl*). | Oxydes inconnus. |
|---|---|---|---|---|
| 5,25 | – | – | – | + |
| 5,03 | – | – | – | + |
| 3,98 | – | – | – | + |
| 3,92 | – | – | 001 | |
| 3,76 | – | – | – | + |
| 3,63 | – | – | – | + |
| 3,49 | – | – | – | + |
| 3,42 | – | 110 | – | |
| 3,14 | – | – | 100 | |
| 2,99 | – | – | – | + |
| 2,54 | – | 101 | – | |
| 2,45 | – | – | 101 | |
| 2,43 | 111 | 200 | – | |
| 2,25 | – | 111 | – | |
| 2,13 | – | – | – | + |
| 2,11 | 200 | – | – | |
| 1,96 | – | – | 002 | |
| 1,82 | – | – | – | + |
| 1,79 | – | – | 110 | |
| 1,76 | – | 211 | – | |
| 1,71 | 220 | – | – | |
| 1,655 | – | – | 102 | |
| 1,63 | – | – | 111 | |
| 1,57 | – | – | 200 | |
| 1,54 | – | 310 | – | |

Les intensités relatives des raies correspondant à $Nb_2O_5L$ étaient en bon accord avec celles trouvées dans la littérature. Celles relatives aux autres oxydes présentaient des variations importantes d'intensités, certaines réflexions étant même absentes. Ceci nous fit penser que la couche d'oxydes formée devait se composer de deux strates, l'une présentant une orientation en relation avec la matrice, l'autre strate ne présentant pas d'orientation et étant constituée exclusivement de $Nb_2O_5L$. Nous avons, par procédé électrolytique, en utilisant la solution suivante en composition volumique : 37 % de HF à 16 %, 37 % de $HNO_3$ et 26 % de $H_2O$, réussi à détacher la couche superficielle d'oxyde sous forme d'un film continu. Le diagramme de diffraction aux rayons X du film d'oxyde ainsi obtenu ne laisse apparaître que les raies relatives à $NB_2O_5L$ (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

| Distances interréticulaires $d_{hkl}$ (Å). | *hkl*. | Intensités relatives. | Distances interréticulaires $d_{hkl}$. | *hkl*. | Intensités relatives. |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,913 | 001 | 90 | 1,629 | 111 | 10 |
| 3,135 | 100 | 100 | 1,570 | 200 | 10 |
| 2,446 | 101 | 40 | 1,458 | 201 | 6 |
| 1,955 | 002 | 20 | 1,323 | 112 | 4 |
| 1,792 | 110 | 10 | 1,225 | 202 | 4 |
| 1,655 | 102 | 30 | | | |

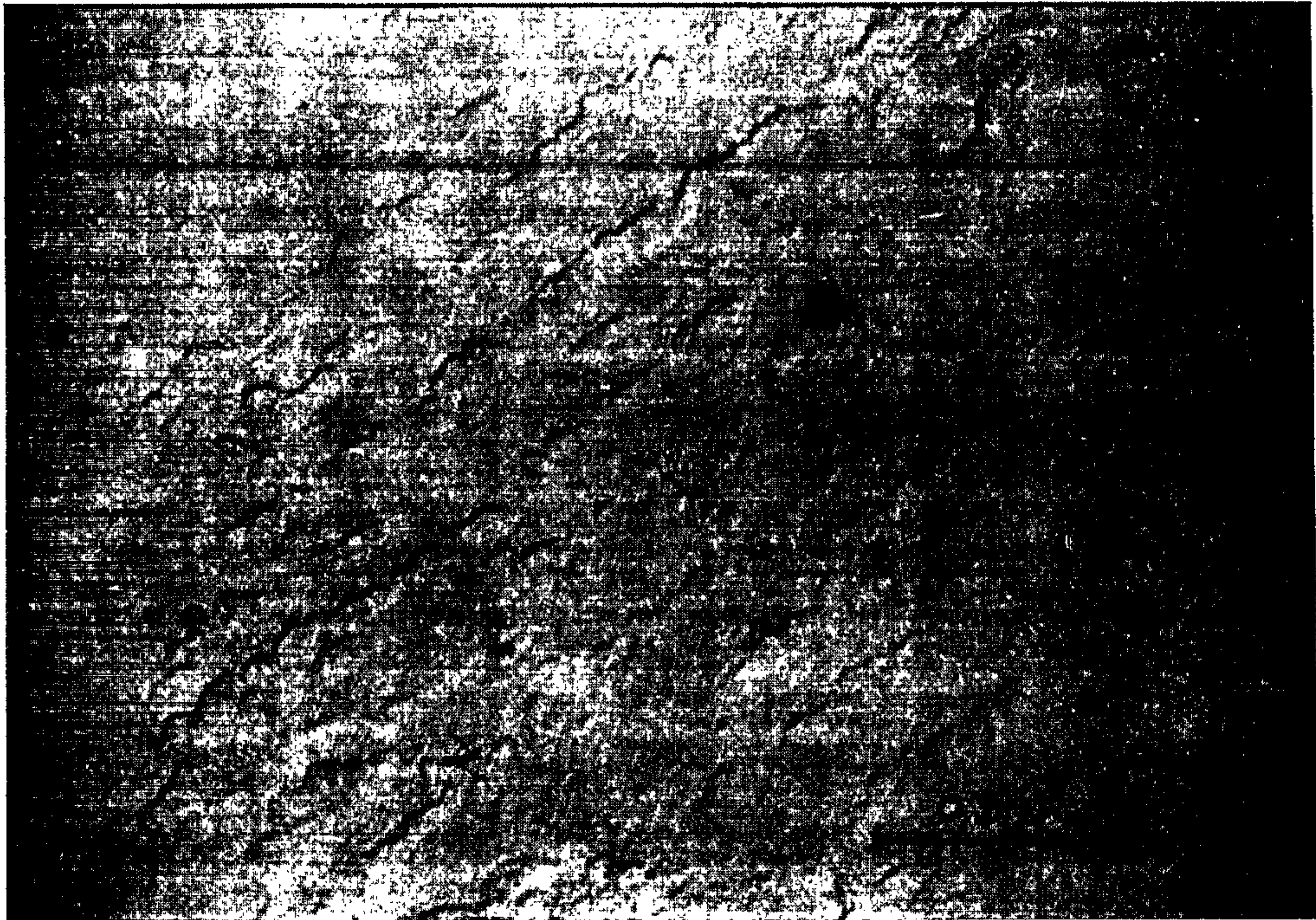


Photo 1. — Début d'oxydation faisant ressortir la texture d'une feuille de niobium laminée.

Il résulte donc que la couche d'oxydes formée dans l'air à 900°C sur un échantillon de niobium durant un temps court est constituée de deux strates : l'une bien adhérente à l'échantillon formée de NbO, de $NbO_2$ et d'un ou de plusieurs autres oxydes non encore identifiés, couche présentant une orientation en relation avec celle de l'échantillon, l'autre strate, sans orientation, est constituée exclusivement de $Nb_2O_5L$.

Nous n'avons pas pu étudier l'orientation de la couche adhérente après avoir détaché la couche de $Nb_2O_5L$, l'attaque électrolytique ayant en partie perturbé la disposition des cristaux d'oxydes de la couche sous-jacente. C'est pourquoi, ayant pensé que cette couche adhérente se formait tout au début de l'oxydation, nous avons oxydé une feuille de niobium identique à celle précédemment utilisée sous une pression d'oxygène de 4 μ de mercure à 900°C durant 1 mn. Une étude aux rayons X de la couche d'oxydes ainsi formée permit effectivement de déceler dans cette couche uniquement la présence de NbO de $NbO_2$ et du ou des oxydes inconnus précédemment cités que nous analyserons dans une prochaine Note. La photo 1 prise au microscope électronique d'une réplique au carbone sur cette couche d'oxydes prouve qu'elle possède une orientation. Une étude de texture par figures de pôles de la feuille de niobium laminée a fait ressortir qu'il existait pour cet échantillon deux plans de laminage [plans (100) et (112)], l'angle dièdre entre ces deux plans étant de 65°54'. Cet angle est bien égal à celui qu'on peut mesurer sur la photo 1 entre les deux directions d'alignement des cristaux d'oxydes.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) N. Norman, *Metallic oxide phases of niobium. X-Ray investigations.*

(2) W. D. Klopp, C. T. Sims et R. I. Jaffee, *Effects of alloying on the kinetics of oxidation of niobium.*

(3) Richard T. Begley, *Development of niobium-Base alloys.*

(*Laboratoire de Cristallographie physique, Faculté des Sciences, Besançon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation de couches minces de* $Cu_2O$ *par synthèse en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Guy Perny**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous nous préoccupons, depuis quelque temps, de résoudre le problème de l'obtention de couches minces de substances minérales binaires, en vue de leur étude sous l'aspect de la physique de l'état solide, et de leur utilisation en Physicochimie macromoléculaire. C'est ainsi que nous avons eu l'occasion d'indiquer [1] une méthode de préparation de lames minces d'halogénures métalliques qui, croyons-nous, peut rendre des services telle quelle ou améliorée. En poussant plus loin nos investigations, nous avons pu réaliser des couches minces de CdS en faisant réagir de la vapeur de cadmium dans une atmosphère, purifiée et séchée, de $H_2S$ dissocié par un champ électrique [2]. Encouragés par ces possibilités, nous nous sommes proposé d'orienter nos efforts d'une façon plus systématique vers la synthèse d'oxydes métalliques en couches minces, afin d'élargir les applications des procédés que nous préconisons, et de tendre vers une physicochimie des couches minces. C'est dans ce but que nous avons réalisé des couches d'oxydes à base de Ti, Fe, Ag, Cd, et plus récemment de $Cu_2O$. Ce dernier corps a retenu en fin de compte notre attention du fait de son inaltérabilité à l'air, qui nous offre la possibilité de conserver les échantillons, en vue de recherches ultérieures sur la photoconductivité et les propriétés optiques particulières de cette substance à l'épaisseur critique [3].

Nous voudrions d'abord donner des indications générales sur la préparation des couches d'oxyde de cuivre par synthèse en phase gazeuse.

Des couches de $Cu_2O$, minces et très minces, peuvent être obtenues en quelques instants en faisant réagir, à la température ambiante, dans une enceinte préalablement vidée, des vapeurs de cuivre avec de l'oxygène activé par un champ électrique. Ceci est le principe de la méthode que nous ne faisons que formuler d'une manière différente. La réalisation pratique consiste à effectuer une pulvérisation cathodique de cuivre dans un mélange, en proportions bien définies, d'argon et d'oxygène. Les paramètres variables qui interviennent sont les suivants : la densité d'énergie électrique mise en jeu pour l'activation de l'oxygène, le temps de réaction, la pureté des gaz réactionnels et leur viscosité, la nature, et la température du support de condensation, la qualité du vide préalable. Ce sont là autant de facteurs qui influencent la structure finale des couches que l'on désire obtenir.

La densité d'énergie électrique, localisée dans le « plasma » et dont la condensation représente le terme ultime dans la réalisation des couches, dépend, à part le seuil de pulvérisation, de l'intensité du champ électrique régnant au voisinage de la cathode. On a donc intérêt à ce que ce champ $\vec{E}$

soit le plus intense possible. Ceci peut être réalisé théoriquement en donnant, à la variation seconde de $\vec{E}$ par rapport à la normale à la cathode, la plus grande valeur possible, et, pratiquement, en faisant appel au pouvoir des pointes. C'est pourquoi nous avons usiné la base d'un bloc cylindrique de cuivre en y pratiquant un grand nombre de pointes de dimensions identiques afin d'assurer, en même temps, une répartition régulière des dépôts. La densité d'énergie électrique dépend encore de la permittivité du mélange gazeux, c'est-à-dire des proportions relatives d'argon et d'oxygène, ainsi que de leur degré d'ionisation. Nous n'avons pas encore réalisé l'expérience, mais nous nous proposons [4] de concentrer le plasma par des lentilles magnétiques, espérant améliorer ainsi le rendement de l'installation. Nous prévoyons, par ailleurs, [4] d'insérer des barrières de potentiel entre la cathode et le support, afin d'obtenir un contrôle plus rigoureux du mécanisme de formation des couches, et, peut-être, d'accroître les possibilités de diriger l'orientation des germes microcristallins indispensables comme nous le verrons dans un travail ultérieur.

Le temps de réaction a été choisi jusqu'à présent empiriquement, puisqu'il détermine l'épaisseur des couches par une loi linéaire. Mais il intervient certainement dans la réaction elle-même, soit parce qu'il conditionne, par le jeu des chocs moléculaires, les liaisons chimiques qu'on veut obtenir, soit à cause de son influence probable sur la structure et la texture des couches. Ce temps dépend enfin de la densité massique du plasma et de la viscosité des gaz réactionnels.

Le support, destiné à recevoir les dépôts, est constitué par des lames de verre, ou encore par des membranes de carbone ou de collodion, tout au moins en ce qui concerne les recherches préliminaires. Nous prévoyons de faire appel par la suite à l'utilisation de supports minéraux à mailles connues, afin de mettre à profit certains mécanismes de l'épitaxie. La température du support peut être variée à volonté dans l'éventualité d'études ultérieures sur les états polymorphiques.

La qualité du vide préalable est en principe importante, puisqu'il est souhaitable d'éliminer au départ toute contamination indésirable des couches (l'expérience, que nous avons dans ce domaine, nous permet toutefois de dire que cette condition n'est pas extrêmement restrictive d'une manière générale; tout dépend de l'oxyde étudié). Nous réalisons couramment des vides de l'ordre de $10^{-5}$ mm de mercure en n'utilisant, dans la mesure du possible, que des surfaces rondes ou planes, sans aspérités, polies et dégazées, en métal chromé et en verre pyrex.

Il reste enfin à choisir des gaz réactionnels aussi purs que possible, convenablement séchés, et mélangés dans des proportions définies par le composé qu'on désire obtenir. Ces proportions ne peuvent être connues que par des recherches assez longues.

La méthode, qui vient d'être schématiquement revue, nous semble intéressante à plusieurs titres. Elle permet d'abord la réalisation pratique de couches minces de composés binaires (et même ternaires) d'une manière apparemment facile. Elle autorise des développements dans un domaine de recherches encore très peu exploité : la physicochimie des couches minces.

Nous suggérons à ce propos que des mécanismes catalyseurs pourraient être recherchés dans les radicaux libres fixés sur les surfaces cristallines et plus généralement dans les propriétés des défauts des surfaces, c'est-à-dire de ceux des couches minces. Nous pensons en particulier à des réactions de polymérisation.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) G. PERNY, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 119 A.

(2) G. PERNY, résultats non publiés.

(3) G. PERNY et R. LORANG, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618; 252, 1961, p. 4137; 253, 1961, p. 1659.

(4) P. ROESLER, *Diplôme d'Études supérieures* (en préparation).

(*Laboratoire de Physique, École Supérieure de Chimie, Mulhouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la viscosité des solutions aqueuses concentrées d'acide chlorhydrique.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Petit** et M. **Serge Fourcade**, présentée par M. Georges Champetier.

Lorsqu'un gradient de vitesse linéaire existe dans un électrolyte, les fonctions à distribution radiale perdent leur symétrie sphérique; il s'ensuit une force de cisaillement dans les plans perpendiculaires à l'écoulement. De nombreux auteurs ont étudié l'influence des forces interioniques sur la viscosité.

Si $\eta$ représente le coefficient de friction interne de l'électrolyte à la concentration molaire $c$, la théorie de Falkenhagen ([1]) conduit à la loi limite

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c}),$$

où $\eta_0$ est la viscosité du solvant, A est une fonction des mobilités ioniques, des valences, de la température et de la constante diélectrique du solvant.

Cependant, dans le cas de solutions concentrées, la viscosité est mieux exprimée par l'équation empirique proposée par Jones et Dole ([2]) :

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c} + Bc),$$

A et B sont des paramètres indépendants de la concentration, A est toujours positif, alors que B est positif ou négatif suivant les paires d'ions envisagés. Les résultats de Kaminsky ([3]) sur de nombreux sels, mettent en évidence que le paramètre B est 10 fois plus grand que le paramètre A; aussi dès que la concentration de la solution dépasse 0,1 mole/l, le terme $A\sqrt{c}$ devient négligeable devant le terme B$c$.

Nous avons étudié la viscosité de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, dans le domaine des concentrations élevées, c'est-à-dire entre 0,25 et 10 mole/l et pour des températures comprises entre 15 et 50°C. Les solutions sont préparées à partir de produits purs pour analyse et d'eau distillée.

Les mesures de viscosité sont faites avec des viscosimètres d'Oswald, dans un bain thermostaté; d'après la loi de Hagen-Poiseuille, la viscosité est donnée par la formule

$$\eta = K\rho t,$$

K, constante du viscosimètre; $\rho$, densité de la solution et $t$ le temps d'écoulement du flux de solution entre deux repaires.

Nous avons constaté que dans le cas des solutions aqueuses de HCl, la viscosité relative par rapport à l'eau, $\eta/\eta_0$ varie linéairement avec la concentration $c$, jusqu'à 7 mole/l, puis ensuite s'écarte de la droite (*fig.* 1).

La pente de cette droite, nous permet de déterminer le coefficient B. Nous constatons que B augmente linéairement avec la température (*fig.* 2).

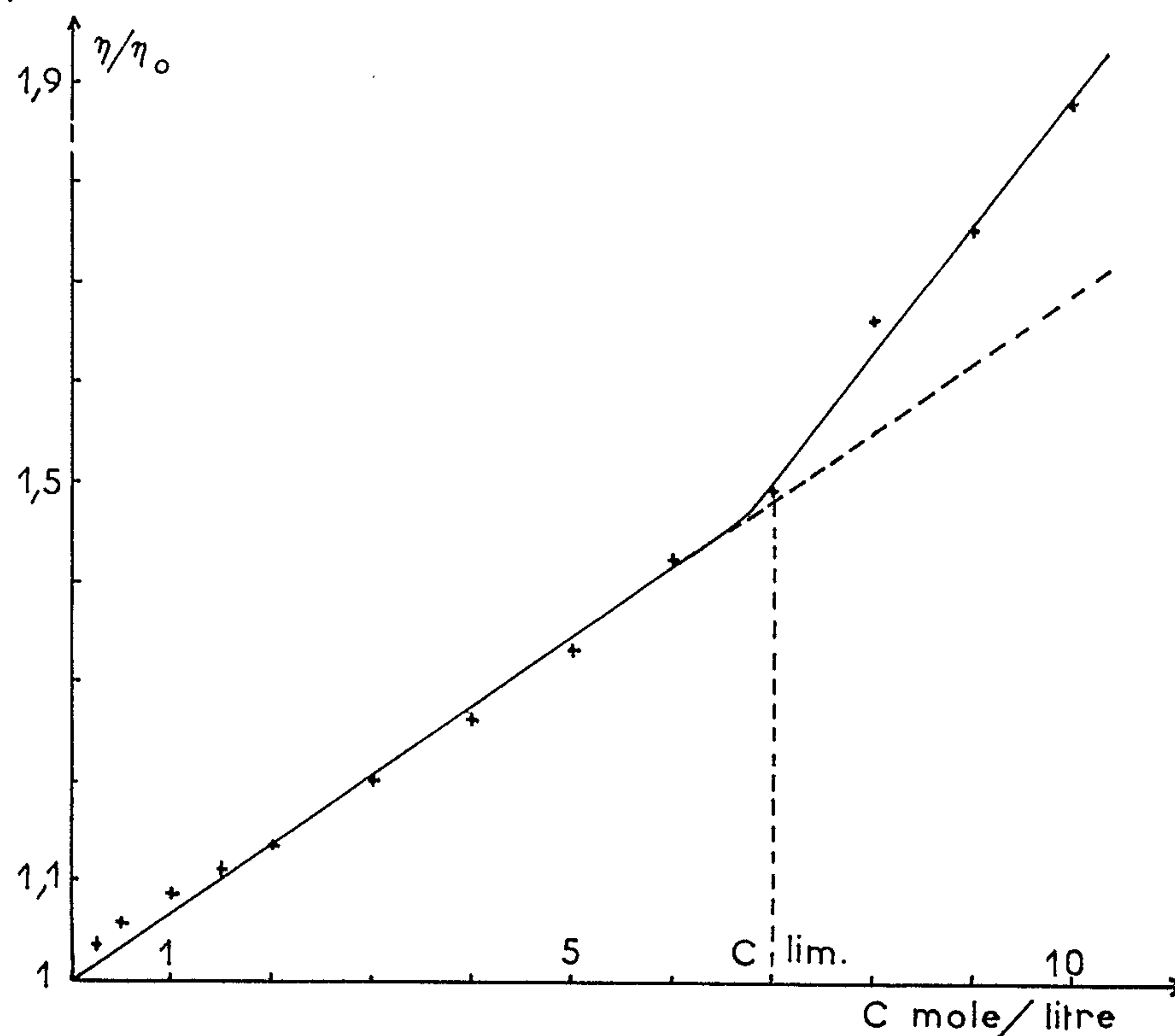



Fig. 1. — HCl, 25°C, variation de $\eta/\eta_0$ en fonction de la concentration $c$ de la solution. B = 0,169, $c_{\text{limite}}$ = 7 mole/l.

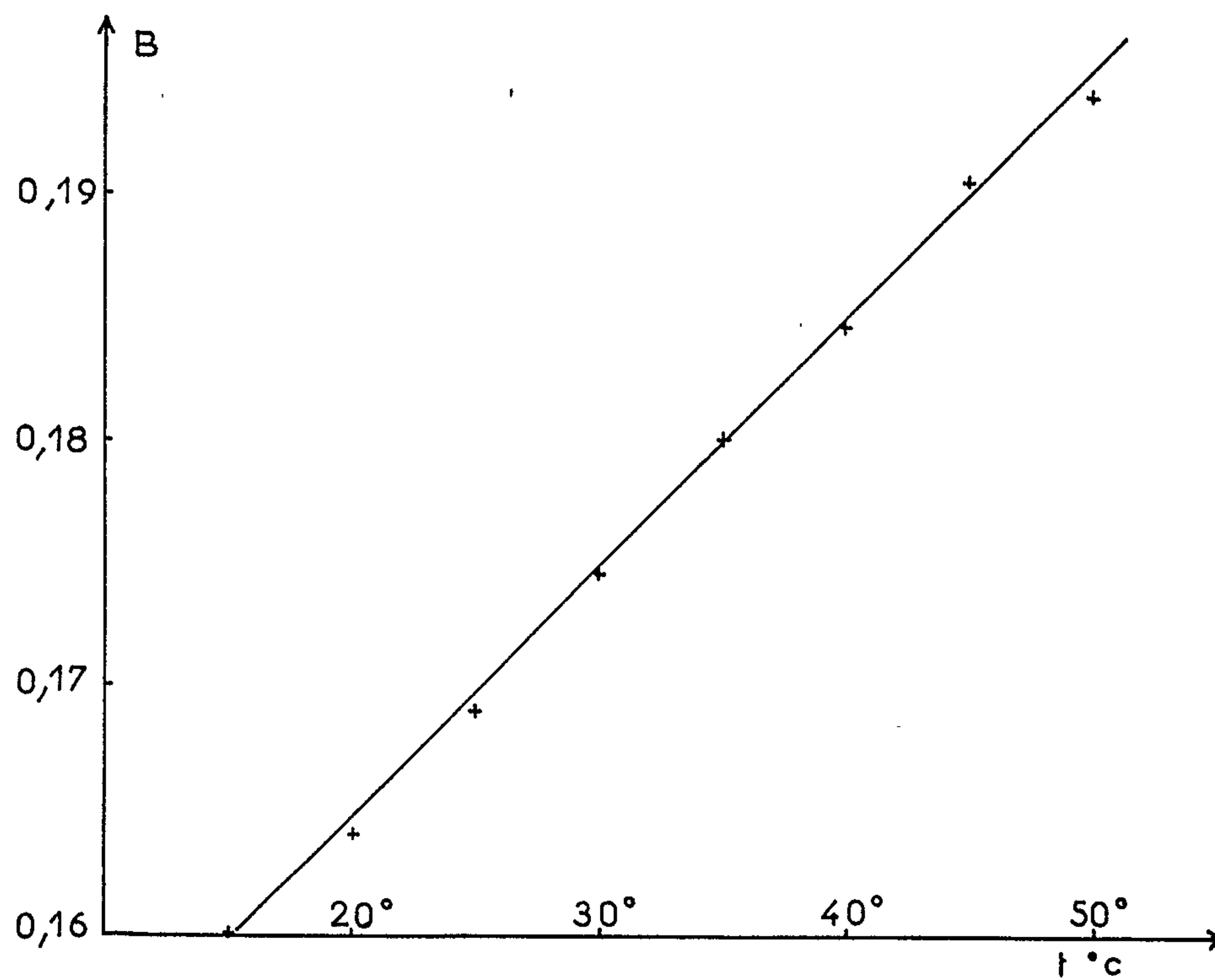



Fig. 2. — Variation de B en fonction de la température.

En comparant les résultats obtenus sur les solutions de HCl, à ceux précédemment publiés sur les solutions aqueuses de chlorures, à cation monovalent (tableau I) : nous remarquons que le coefficient B, pour HCl, est supérieur aux coefficients B trouvés pour LiCl et NaCl qui sont toujours positifs, et à plus forte raison aux coefficients B trouvés pour KCl, $NH_4Cl$ et CsCl qui sont négatifs aux faibles températures et qui deviennent positifs quand la température augmente.

Tableau I.

| | $NH_4Cl$ (3). | NaCl (3). | HCl. |
|---|---|---|---|
| 15° | −0,0337 | 0,066 | 0,160 |
| 25° | −0,0144 | 0,079 | 0,169 |
| 35° | −0,0022 | 0,090 | 0,180 |
| 42°,5 | +0,0139 | 0,098 | 0,1905 (45°) |

De même la concentration limite (7 mole/l) est également supérieure à celles obtenues pour les autres chlorures (4).

En considérant ces deux données liées aux rayons ioniques des espèces en solution, l'ion $H^+$, malgré ses propriétés particulières, semble se placer normalement dans la suite des cations monovalents.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) H. Falkenhagen, *Phys. Z.*, 32, 1931, p. 745; H. Falkenhagen et E. L. Vernon, *Ibid.*, 33, 1932, p. 140.

(2) G. Jones et M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2950.

(3) M. Kaminsky, *Z. Phys. Chem.*, 5, 1955, p. 154 et 8, 1956, p. 173.

(4) T. Satoh et K. Kayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 1260.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N. et Électrotechnique,
Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Bordeaux-Talence, Gironde.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la transformation en phase α de l'austénite voisine des joints de grains sur la forme des courbes de polarisation, dans le domaine d'activité, pour des aciers contenant 18 % de chrome et 8 % de nickel.* Note (*) de MM. **Jacques Voeltzel** et **Jean Plateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué les résultats de l'étude, pour un acier austénitique contenant 18 % de chrome, 9 % de nickel et 0,07 % de carbone, de l'évolution de la forme des courbes de polarisation, dans le domaine d'activité, en fonction de la durée d'un maintien à 750°C : le domaine d'activité présente un second pic (*fig.* 1) pour des durées de maintien comprises entre 1 mn et quelques heures, qui correspondent également à une sensibilité à la corrosion intergranulaire importante.

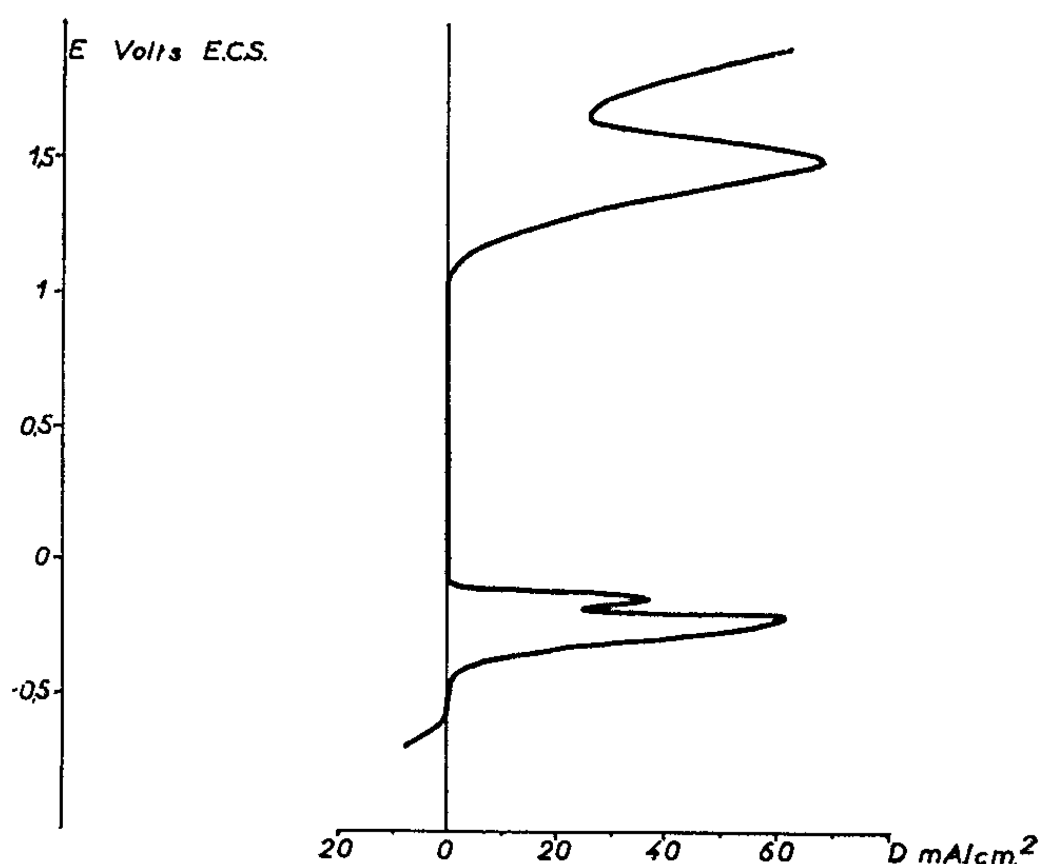



Fig. 1. — Courbe de polarisation.
Acier à 18 % de chrome et 9 % de nickel, après hypertrempe à partir de 1 200°C et revenu à 750°C, 15 mn.

Au cours du traitement à 750°C, il se forme des précipités de carbure de chrome du type $M_{23}C_6$, surtout aux joints des grains. Nous avons montré antérieurement, pour les traitements qui conduisent à une sensibilité à la corrosion intergranulaire, l'existence de zones appauvries en chrome, au voisinage de ces précipités, dans la matrice (2). Ces zones sont probablement, de plus, enrichies en nickel et appauvries en carbone. Leur composition est telle qu'elles se transforment en martensite au cours du refroidissement (3), comme le montrent des examens effectués par la méthode des spectres de poudre magnétique colloïdale de Bitter (4). La poudre magnétique se rassemble aux joints des grains, comme on peut

le voir sur la figure 2; l'échantillon n'a subi aucune attaque et les grains n'étaient pas visibles avant le dépôt à la surface du liquide contenant la poudre magnétique et l'application du champ magnétique.

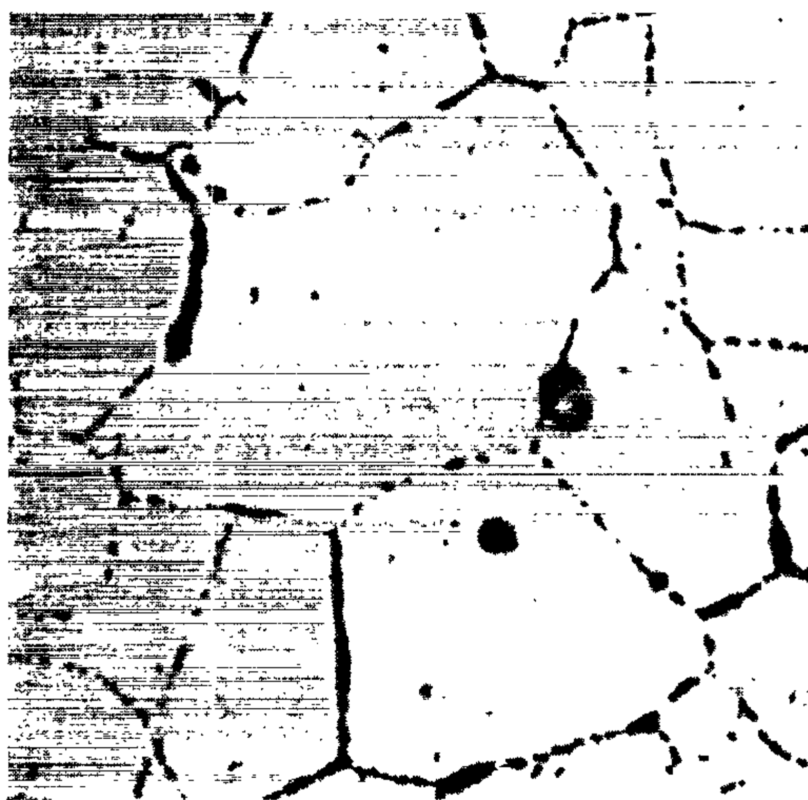


Fig. 2. — Spectre de poudre magnétique.
Acier à 18 % de chrome et 9 % de nickel. (G × 500.)

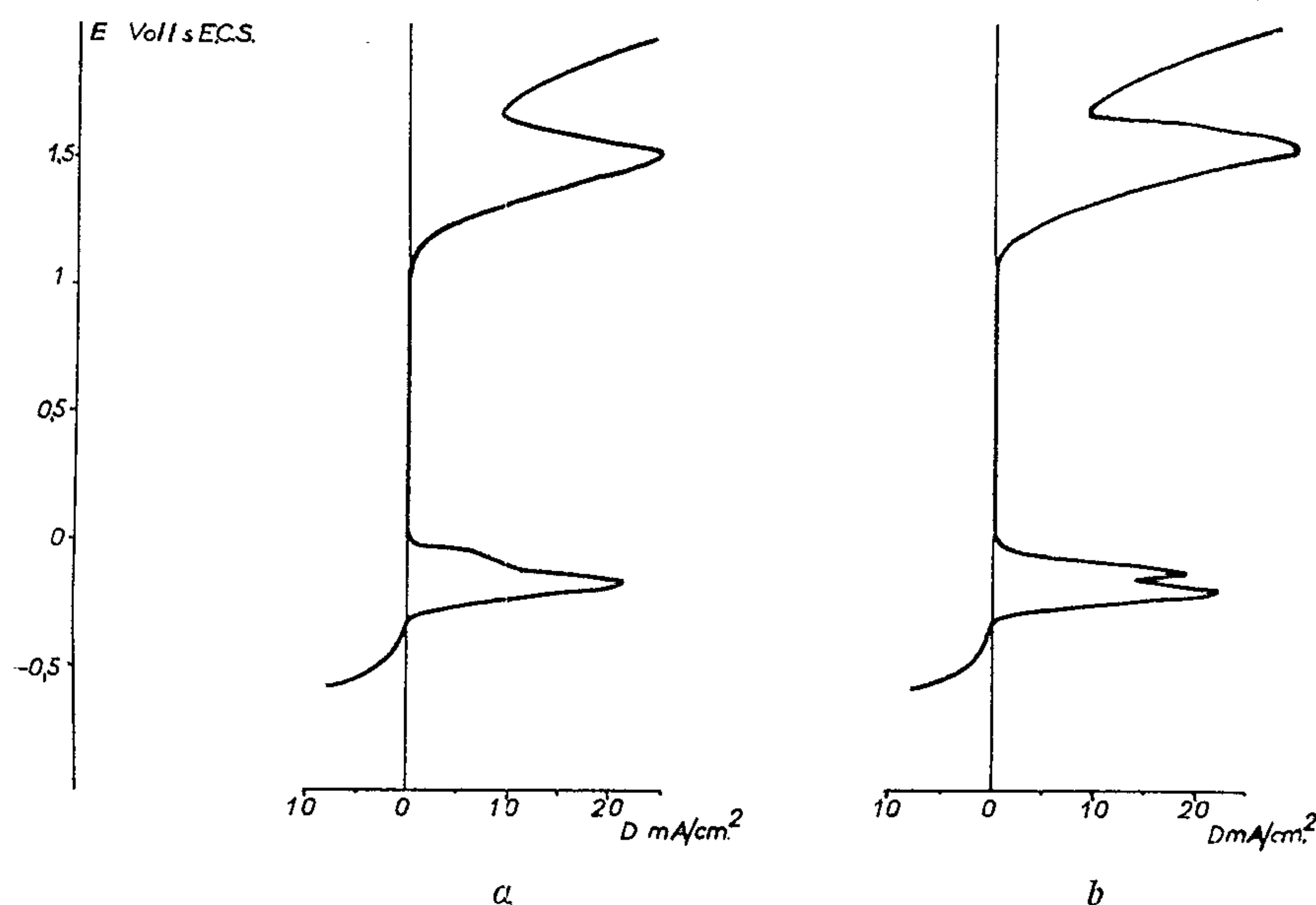



Fig. 3. — Courbes de polarisation.
Acier à 17 % de chrome, 12 % de nickel et 0,5 % de titane après hypertrempe à partir de 1 200°C et revenu à 750°C, 15 mn.
(*a*) état non écroui; (*b*) état écroui.

Des essais analogues ont été effectués sur un acier contenant 17 % de chrome, 12 % de nickel, 0,5 % de titane et 0,07 % de carbone. La sensibilité à la corrosion intergranulaire est faible en raison de la présence

de titane. Elle apparaît, après un traitement à 1200°C, pour des temps de maintien à 750°C compris entre 1 mn et 4 h. Au cours de ce maintien précipite d'abord du carbure de chrome, puis du carbure de titane. Cependant les courbes de polarisation ne présentent qu'un seul pic dans le domaine d'activité (*fig.* 3 *a*). Des essais sous poudre magnétique montrent que les joints ne sont pas transformés en phase α. Cette différence de comportement entre les deux aciers peut être due à un appauvrissement en chrome moins marqué dans ce dernier cas, et aussi à la différence des teneurs en nickel.



Fig. 4. — Spectre de poudre magnétique.
Acier à 17 % de chrome, 12 % de nickel et 0,5 % de titane.
Écroui. (G × 500.)

Nous avons écroui un échantillon d'acier au titane ayant subi un traitement de 15 mn à 750°C. Les zones voisines des joints se transforment alors en phase α, comme le montre l'examen sous poudre magnétique (*fig.* 4). La figure 3 *b* représente la courbe de polarisation relative à cet échantillon : le domaine d'activité présente deux pics distincts.

Nous pensons donc avoir montré que la présence d'un second pic sur les courbes de polarisation est, dans les cas étudiés ici, liée à la présence de phase α aux joints des grains du métal.

Ceci montre l'importance de la phase α sur la cinétique d'attaque des aciers au Ni-Cr, dans le domaine d'activité, et souligne l'importance de la structure cristallographique sur le comportement électrochimique.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. Voeltzel et J. Plateau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1791.
(2) J. Voeltzel et J. Plateau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2705.
(3) G. Henry, J. Voeltzel, J. Plateau et C. Crussard, *Revue de Métallurgie*, 59, 1962, p. 241.
(4) F. Bitter, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1903.

(*Institut de Recherches sidérurgiques,*
185, *rue Franklin-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique de l'électrode à diffusion d'hydrogène en milieu sel fondu.* Note (*) de M. **Jacques Polart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des électrodes de palladium où l'apport d'hydrogène se fait uniquement par diffusion à travers le métal permettent d'obtenir des densités de courant limites de 265 mA/cm² à 600°C pour une épaisseur de la paroi de 0,5 mm. On montre que cette intensité limite est égale à la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le palladium.

Nos études sur le comportement électrochimique de l'hydrogène en milieu LiCl-KCl fondu [(1), (2)] nous ont montré que le mécanisme de la réaction d'ionisation de l'hydrogène faisait intervenir une dissolution du gaz dans le métal de l'électrode (1). Nous avons entrepris ici de préciser le fonctionnement des électrodes en palladium, métal permettant d'obtenir les plus grandes densités de courant étant donné son grand pouvoir de dissolution vis-à-vis de l'hydrogène.

Nous avons utilisé pour cette étude des électrodes de palladium constituées par des tubes identiques à ceux utilisés précédemment, mais non percés, l'apport d'hydrogène se faisant par application d'une pression de ce gaz à l'intérieur du tube et diffusion à travers la paroi de celui-ci : l'épaisseur de la paroi étant de 0,5 mm. Dans ces conditions, on obtient dans l'eutectique LiCl-KCl, à 400°C une vague d'ionisation de l'hydrogène identique à celles obtenues précédemment (1). Toutefois la hauteur du palier de diffusion, à surface immergée égale, est plus faible (70 mA au lieu de 240 à 400°C) que pour des électrodes percées de trous et cette intensité a tendance à diminuer en fonction du temps. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons eu recours à une circulation de l'hydrogène à l'intérieur du tube. Il est, en effet, connu (3), mais non expliqué, qu'une circulation améliore la perméabilité du palladium. Dans le cas de nos expériences, en faisant circuler l'hydrogène (à une vitesse de 500 cm³/mn et à la pression atmosphérique) l'intensité du palier de la courbe intensité-potentiel remonte et atteint 200 mA. Cette valeur de l'intensité est stable au cours du temps et ne varie pratiquement pas avec la vitesse de circulation, à pression constante (la vitesse de circulation a varié de 100 à 2 000 cm³/mn).

La quasi-identité entre la valeur de l'intensité ainsi déterminée et celle obtenue précédemment (pour des pressions de gaz peu différentes) nous indique que la réaction procède essentiellement par diffusion du gaz à travers la partie de l'électrode immergée et qu'un mécanisme de réaction par « contact triple » n'a qu'un rôle négligeable. On a vérifié de plus

qu'en faisant varier la hauteur de l'électrode immergée dans l'électrolyte on observait bien une variation proportionnelle de la hauteur du palier de diffusion; d'autre part, si l'on enrobe la partie de l'électrode ne plongeant pas dans l'électrolyte d'un revêtement étanche à l'hydrogène, on n'observe aucune variation de l'intensité.

Nous avons également comparé les intensités maximales obtenues avec les données de la littérature relatives à la diffusion de l'hydrogène à travers le palladium. Les valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium et de son énergie d'activation étant variables selon les auteurs, nous avons choisi de comparer nos résultats à la moyenne des valeurs obtenues dans des conditions expérimentales sensiblement identiques (même zone de température, circulation de l'hydrogène) [(3), (4), (5)]. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

| | Température (°C). | | |
|---|---|---|---|
| | 400. | 600. | 700. |
| Intensité moyenne (mA/cm²) calculée à partir des vitesses de diffusion [(3), (4), (5)]..... | 135 | 265 | 395 |
| Intensité du palier de diffusion dans LiCl-KCl (mA/cm²) ................................ | 117 | 259 | 353 |

On voit d'après ce tableau que l'intensité mesurée sur le palier de la courbe intensité-potentiel mesure bien la vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers le tube de palladium. En généralisant ces résultats, on voit que si l'on augmente la perméabilité de l'électrode par un moyen quelconque (en diminuant l'épaisseur de la paroi par exemple), il serait possible d'obtenir des intensités limites élevées, cependant, l'équation de la courbe intensité-potentiel étant toujours donnée par

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{F} \log \frac{i}{i_0 - i},$$

avec

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{k_{red}}{k_{ox}},$$

où $k_{red}$, coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le palladium, est proportionnel à la perméabilité, une augmentation de celle-ci provoquera une augmentation de $E_{1/2}$. Le gain d'intensité réalisé ne se fera sentir d'une façon appréciable que pour des polarisations plus élevées.

Indépendamment des applications à la réalisation d'électrodes pour piles à combustibles, on peut envisager de généraliser cette méthode électrochimique pour déterminer les coefficients de diffusion des gaz dans les métaux, dans la mesure, évidemment, où les gaz sont susceptibles de réagir électrochimiquement et où le métal n'est pas corrodable dans la zone de potentiel envisagée.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. POLART, P. DEGOBERT et O. BLOCH, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 515.
(2) J. POLART et P. DEGOBERT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2103.
(3) A. S. DARLING, *Plat. Metal Rew.*, 2, 1958, p. 16.
(4) V. LOMBARD et C. EICHNER, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 1177.
(5) W. D. DAVIS, U. S. Atomic Energy Comm., Reports KAPL 1227.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise* et *Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Comité de Transformation des Énergies.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation par microscopie électronique en transmission des structures de laminage de cuivres de puretés différentes.* Note (*) de Mme **Françoise Bourelier** et M. **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Vitry dans le domaine de la recristallisation et de la polygonisation des métaux de pureté élevée, nous avons étudié les structures de laminage du cuivre grâce à l'examen de feuilles minces en microscopie électronique en transmission. Cette Note met en évidence les différences de comportement entre deux cuivres de puretés différentes.

Nous avons utilisé du cuivre électrolytique ASARCO et du cuivre OFHC de titres respectifs 99,999 et 99,98 %. Le métal, préalablement recuit sous vide à 1000°C pendant 7 h environ sous une épaisseur convenable [1] est laminé en passes unidirectionnelles jusqu'à 30 μ. Les échantillons sont alors amincis par dissolution anodique dans une cellule dont l'anode est animée d'un mouvement vertical de va-et-vient entre deux cathodes taillées en pointe; l'électrolyte est constitué, en volumes, de 3 parties d'acide orthophosphorique $d = 1{,}71$, d'une partie d'eau et de 15 à 20 ml de glycérine



Fig. 1. — Microbandes dans un cuivre électrolytique laminé de 20 % (G × 23 000).

par litre; la tension d'électrolyse est maintenue rigoureusement constante et égale à 1,8 V grâce à l'utilisation d'un potentiostat électronique, condition qui nous est apparue indispensable pour un amincissement correct du cuivre.

Nous avons examiné la configuration des dislocations introduites par des laminages de plus en plus intenses. D'une façon générale, pour les deux puretés de cuivre envisagées, nous observons une évolution assez



Fig. 2. — Germes de recristallisation maclés dans un cuivre électrolytique laminé de 99,6 % (G × 15 000).

analogue des structures d'écrouissage avec toutefois un retard prononcé du cuivre le moins pur par rapport au plus pur.

Pour le cuivre 99,999 %, les faibles écrouissages produisent de longues dislocations assez peu organisées qui, à partir d'un taux de 10 %, commencent à s'enchevêtrer en écheveaux en formant des contours microcellulaires diffus. A 20 % de laminage, apparaissent des microbandes (*fig.* 1); elles sont formées de deux parois de traces rectilignes, correspondant à des plans de type (111), distants de $10^3$ à $10^4$ Å. Ces microbandes se superposent à la structure microcellulaire primitive dont la taille moyenne diminue lorsque l'écrouissage augmente ([2]). Nous avons vérifié, dans le cas de

feuilles d'indices simples, qu'il n'y avait pas de désorientation sensible entre le réseau d'une microbande et celui de la matrice adjacente.

Le nombre de ces bandes augmente avec le taux d'écrouissage, du moins jusqu'à 35 % environ; elles peuvent alors constituer localement de véritables réseaux. Au-delà de 50 %, les traces des microbandes à la surface de la lame se déforment et les parois s'écartent sensiblement des plans de type (111) : elles sont alors contenues dans des plans dont les angles par



Fig. 3. — Structure microcellulaire d'un cuivre OFHC laminé de 20 %. Les microbandes n'ont pas encore fait leur apparition (G × 23 000).

rapport à (111) peuvent être compris entre 10 et 20°. Pour des taux d'écrouissage supérieurs à 70 %, la structure cellulaire devient extrêmement complexe; cependant, il est possible d'observer des blocs de 2 à 4 μ aux contours nets : leur formation pourrait résulter d'un phénomène de coalescence identique à celui qui a déjà été signalé dans le cas des alliages d'aluminium ([3]). Les blocs se perfectionnent et se multiplient lorsqu'on augmente l'écrouissage. A 99,6 %, des blocs maclés, caractérisés par la disparition presque totale des parois internes, constituent de véritables germes de recristallisation (*fig.* 2). Il suffira alors d'un recuit de 1 h à 56°C sur la

feuille de 30 μ avant amincissement pour provoquer la recristallisation presque complète.

Le cuivre OFHC suit une évolution parallèle quoique plus lente (*fig.* 3). Ainsi les microbandes n'apparaissent qu'aux environs de 25 à 30 % de taux de laminage. Jusqu'à 70 %, structure microcellulaire et microbandes sont encore bien définies et ce n'est qu'à 80 %, au lieu de 70 % pour le cuivre 99,999 %, qu'apparaissent les blocs : encore sont-ils imparfaits et limités par des réseaux denses de dislocations. Enfin, à l'inverse du cuivre électrolytique, nous n'avons jamais rencontré de germes de recristallisation dans des feuilles de cuivre OFHC laminées à 99,6 %.

*En conclusion*, nous montrons que l'augmentation du taux d'impuretés présentes dans le cuivre provoque un retard sensible dans l'évolution de l'arrangement des dislocations introduites par laminage. Rappelons qu'il existe également un décalage très net des températures de recristallisation et d'apparition de la polygonisation du cuivre électrolytique par rapport au cuivre OFHC ([4]).

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) La formule 100 × $(E_i - E_f)/E_i$, où $E_f$ est fixée à 30 μ, permet de déterminer l'épaisseur initiale $E_i$ en fonction du taux d'écrouissage choisi.

([2]) E. VOTAVA, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 870.

([3]) C. RZEPSKI et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1633.

([4]) J. LE HÉRICY, F. BOURELIER et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1779.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'élimination des défauts créés dans l'aluminium de « zone fondue » par écrouissage dans l'hydrogène liquide.* Note (*) de Mlle **Colette Frois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des notes précédentes [(1), (2), (3)], nous avions montré qu'un laminage au taux de 97 % effectué dans l'azote liquide crée dans l'aluminium des défauts susceptibles de s'éliminer à basse température. La variation de la résistivité électrique mesurée à 20,4°K permet de suivre l'évolution du métal recuit à des températures croissantes, et met en évidence trois étapes de restauration. La diminution progressive et lente observée lorsque la température de recuit est inférieure à — 120°C correspond à l'élimination de défauts suivant un processus dont l'énergie d'activation augmente progressivement de 0,2 à 0,58 eV (3). Ce premier stade est suivi d'une évolution rapide de la résistivité du métal, qui a été attribuée (2) à l'élimination des lacunes introduites dans l'aluminium par déformation à basse température. Enfin, s'il s'agit d'un métal de haute pureté purifié par « zone fondue », une deuxième chute importante de la résistivité électrique s'amorce au-dessus de — 70°C. Elle correspond à la recristallisation de l'aluminium.

Nous nous sommes proposés d'étudier dans quelles conditions un écrouissage à une température inférieure à celle de l'azote liquide pourrait modifier le processus de restauration du métal et nous avons mis au point une technique de laminage dans un bain d'hydrogène liquide. Des échantillons d'aluminium de « zone fondue », dont la teneur en impuretés est voisine de $5.10^{-6}$, préalablement recuits à 600°C, ont été laminés à un taux de réduction $(e - e_0)/e_0 = 96\ \%$.

Les résultats des premiers essais montrent que l'abaissement de la température de laminage accroît de façon notable la densité de défauts introduits dans le métal. En effet, pour un même taux de réduction, on constate que la résistivité électrique mesurée à 20,4°K est plus que doublée lorsque la température de déformation passe de 77°K (azote liquide) à 20,4°K (hydrogène liquide). Des valeurs typiques de la résistivité électrique à 20,4°K sont données ci-dessous :

— aluminium de « zone fondue » recuit à 600°C : $0,9.10^{-9}\ \Omega.cm$;
— aluminium de « zone fondue » laminé à 77°K : $257.10^{-9}\ \Omega.cm$;
— aluminium de « zone fondue » laminé à 20,4°K : $550.10^{-9}\ \Omega.cm$.

Après écrouissage, les échantillons ont été soumis à des recuits isochrones successifs de 20 h à des températures croissantes comprises entre — 196 et 20°C. La figure 1 permet de comparer, en fonction de la température de recuit, l'évolution de la résistivité électrique de deux échantillons laminés respectivement dans l'hydrogène liquide et dans l'azote liquide. Si la quantité de défauts introduits par écrouissage dans le métal est très

différente dans les deux cas, leur élimination semble s'effectuer suivant des processus identiques : restauration lente, élimination des lacunes, recristallisation. Les proportions relatives des deux stades de variation rapide de la résistivité électrique, correspondant à la migration des lacunes et à la recristallisation du métal sont peu modifiées (tableau I). Si l'on admet que l'excès de résistivité électrique subsistant après l'élimination

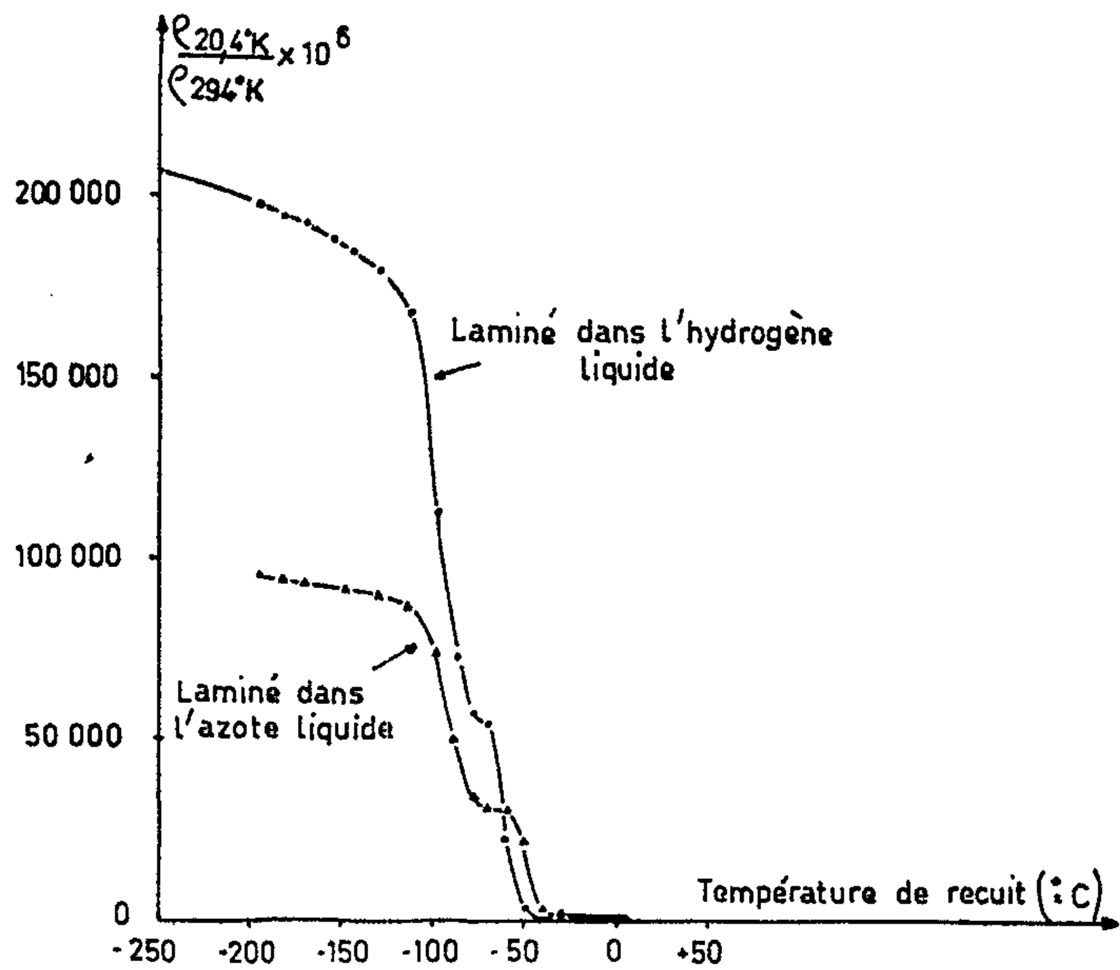



Fig. 1. — Variation, en fonction de la température des recuits de 20 h, du rapport des résistivités électriques $\rho_{20,4^\circ K}/\rho_{294^\circ K}$ de deux échantillons d'aluminium de « zonefondue » laminés au même taux de réduction dans l'azote liquide et dans l'hydrogène liquide.

des défauts ponctuels est due aux dislocations créées par écrouissage, un laminage dans l'hydrogène liquide produit, à déformation égale, environ deux fois plus de lacunes et de dislocations que s'il est effectué dans l'azote liquide. Par contre le premier stade de restauration devient plus important et atteint 15 % de l'évolution totale lorsque le métal a été écroui à 20,4°K. Il faut remarquer qu'une fraction appréciable de l'excès de résistivité correspondant à ce stade s'élimine dès 77°K.

TABLEAU I.

| | | Après laminage à 77°K. | | Après laminage à 20,4°K. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $10^{-9}$ Ω.cm. | %. | $10^{-9}$ Ω.cm. | %. |
| Excès de résistivité électrique. | Éliminé aux très basses températures... | 20 | 8 | 83 | 15 |
| | Éliminé au cours de la migration des lacunes.......................... | 156 | 61 | 307 | 56 |
| | Éliminé par recristallisation........... | 80 | 31 | 159 | 29 |
| | TOTAL..................... | 256 | 100 | 549 | 100 |

La diffraction des rayons X et la micrographie à basse température ont permis de préciser l'influence sur la recristallisation de l'aluminium, de la température de déformation. Lorsque celle-ci passe de 77 à 20,4°K la température de début de recristallisation d'un échantillon est abaissée d'une quinzaine de degrés environ. Par ailleurs, le laminage dans l'hydrogène liquide semble favoriser la formation de macles de recuit. La figure 2 présente l'aspect micrographique d'un échantillon laminé de 96 % à 20,4°K et recuit à la température ambiante; on remarque l'existence



Fig. 2. — Existence de macles de recuit dans un échantillon d'aluminium de « zone fondue » laminé dans l'hydrogène liquide et recuit à la température ambiante.

de macles à l'intérieur de plusieurs cristaux. Dans des conditions identiques de recuit, celles-ci ne s'observent que rarement dans un métal de même pureté, écroui au même taux de réduction dans l'azote liquide.

*En conclusion*, nous avons pu montrer qu'un laminage dans l'hydrogène liquide crée un plus grand nombre de défauts. Il semble que leur élimination, sauf aux plus basses températures, s'effectue suivant des mécanismes analogues à ceux observés après écrouissage dans l'azote liquide. Le laminage à 20,4°K produit un abaissement de la température de recristallisation de l'aluminium de « zone fondue » d'environ 15°C et favorise la formation de macles dans les échantillons recristallisés à la température ambiante.

Nous nous proposons d'approfondir l'étude du premier stade de restauration de la résistivité électrique, grâce au laminage dans l'hydrogène liquide, qui d'une part accroît l'importance relative de ce stade et d'autre part permet d'observer l'élimination de défauts au-dessous de 77°K.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) O. DIMITROV et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2275.

(2) O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2355.

(3) C. FROIS et O. DIMITROV, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2704.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Effet du vieillissement après trempe sur les propriétés mécaniques des aciers extra-doux.* Note (*) de MM. **Philippe Mazot**, **Jacques de Fouquet** et **Raymond Jacquesson**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution considérable des propriétés mécaniques des aciers extradoux au cours du vieillissement après trempe permet de suivre la cinétique de précipitation du carbone dissous, hors de la ferrite, dans le domaine de température allant de 20 à 80°C. Cette étude montre l'existence de deux domaines distincts de température pour lesquels cette évolution est différente et dont la limite se situe au voisinage de 50°C. Cette différence semble liée au mode de répartition des précipités entre la matrice et les dislocations et à leur vitesse de croissance respective.

Cette étude a été effectuée sur un acier extra-doux converti à l'oxygène ayant une teneur en carbone de $200.10^{-6}$ et une teneur en azote de $20.10^{-6}$.

Les échantillons prélevés dans les tôles brutes de laminage ont subi un traitement d'homogénéisation de 15 mn à 950°C sous argon purifié et un maintien de 15 mn à 720°, suivi d'un refroidissement rapide à l'eau glacée. Aussitôt après trempe les échantillons sont placés dans des étuves isothermes maintenues aux températures de vieillissement choisies, et qui s'échelonnent de 20 à 80°C. Les temps de maintien à ces températures vont de quelques minutes à 32 jours.

L'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement est caractérisée par les différentes courbes de traction obtenues à la température ambiante sur les échantillons vieillis en fonction de leur temps de séjour à l'une des températures indiquées. Les figures 1 et 2 montrent les évolutions obtenues au cours du vieillissement à 20 et 80°C. Des essais ont été également effectués pour les températures intermédiaires de 37, 50 et 65°C.

En dessous de 50°C le vieillissement après trempe se manifeste par une augmentation très importante de la limite élastique ($\sigma_E$) et de la charge à la rupture ($\sigma_R$), d'autant plus rapide que la température augmente, et une diminution simultanée considérable de la ductilité.

Pour 20°C, $\sigma_E$ croît de 28 à 55 kg/mm² et $\sigma_R$ de 44 à 71 kg/mm² entre 15 et 92 h de maintien, soit une augmentation relative de 93 et 61 %. L'allongement pour 100 à la rupture diminue de 36 à 15 pendant le même temps.

A partir de 50°C, l'augmentation des caractéristiques $\sigma_E$ et $\sigma_R$ au début du vieillissement est une fonction rapidement décroissante de la température. Elle est suivie d'autre part d'une diminution ultérieure de ces caractéristiques pour les temps de vieillissement les plus longs. Sauf pour 80°C, la ductilité reste cependant très inférieure à la valeur initiale et dans tous les cas la forme des courbes de traction est très différente de celle obtenue soit sur le métal recuit, soit aussitôt après trempe.

La comparaison avec des mesures de frottement intérieur et de résistivité électrique indique que cette évolution des propriétés mécaniques des aciers extra-doux et de leur aptitude à la déformation est due à la

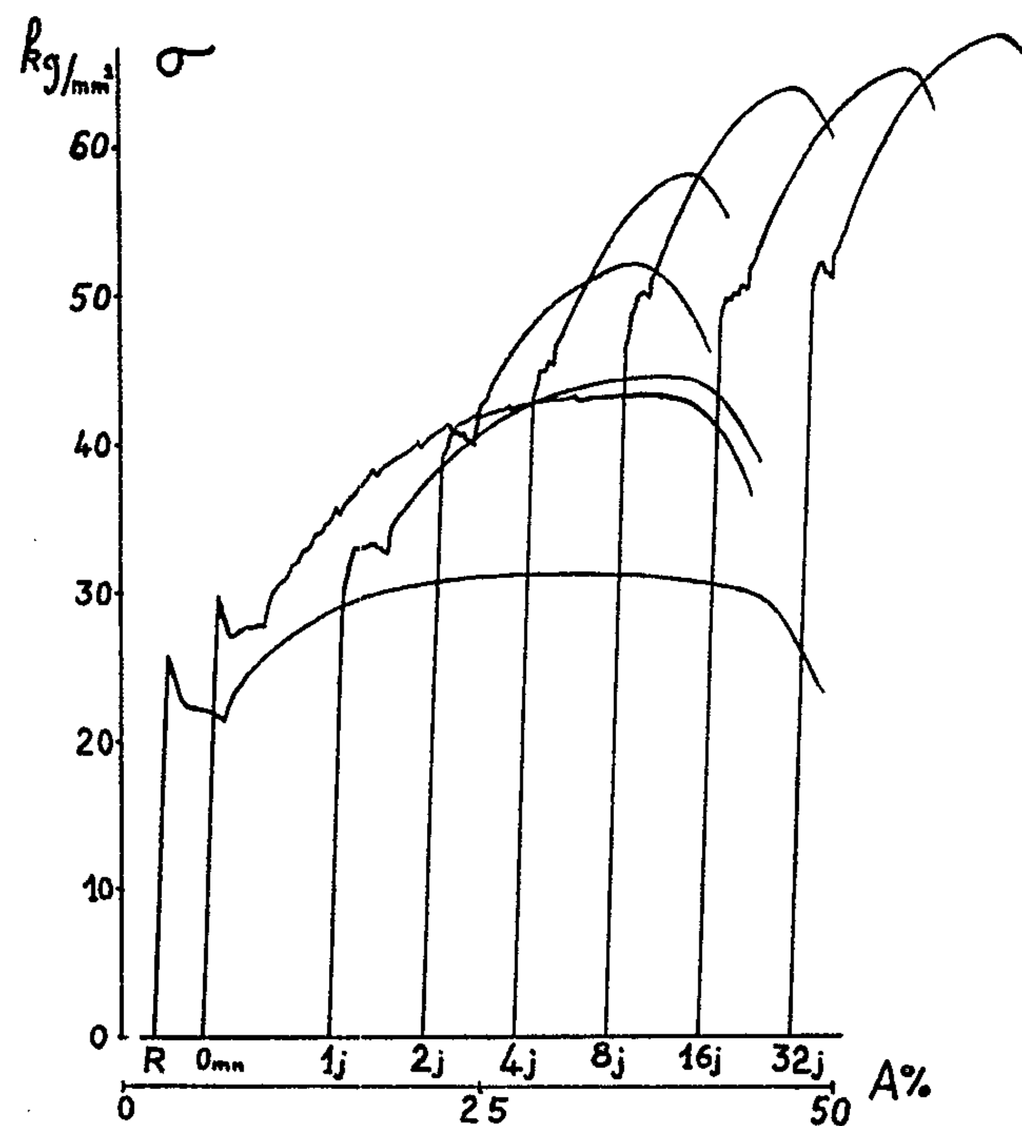



Fig. 1. — Vieillissement à 20°C, après trempe.

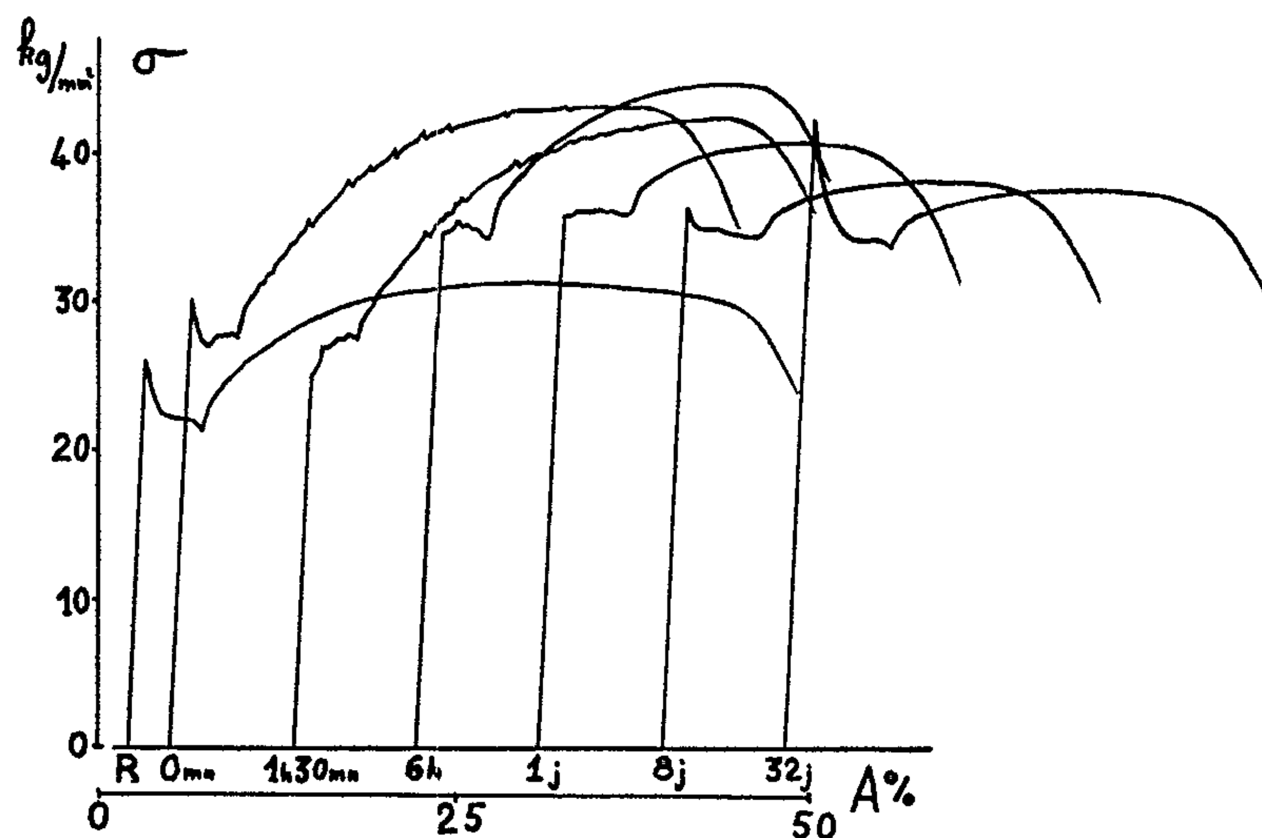



Fig. 2. — Vieillissement à 80°C, après trempe.

précipitation hors de la ferrite sursaturée du carbone mis en solution à 720°C. Aux températures inférieures à 50°C, la ségrégation du carbone vers les dislocations et également la formation de très fins précipités (ou amas) au sein de la matrice, à peine visibles au microscope électronique

sur les lames minces, serait responsable de l'augmentation importante de la limite élastique et de la charge à la rupture, et de la diminution considérable de ductilité.

Au-delà de 50°C, la formation de précipités plus gros affecte moins les caractéristiques mécaniques bien que la diminution de ductilité reste très importante en dessous de 80°. La coalescence de ces précipités qui deviennent parfaitement visibles au microscope électronique, en particulier le long des dislocations, entraînerait la décroissance ultérieure de la charge à la rupture dès 50°C (*fig.* 3).



Fig. 3. — Précipités sur les dislocations (25 jours à 65°C.)

L'étude des différentes cinétiques d'évolution des caractéristiques mécaniques du métal confirme l'existence de ces deux domaines de températures dont la limite se situe au voisinage de 50°C. La différence entre ces deux domaines paraît liée au mode de répartition des précipités entre les dislocations et la matrice, et à la dimension respective de ces précipités.

L'apparition de discontinuités au début du vieillissement aussitôt après trempe sur la courbe s'explique par le réarrangement des atomes de carbone dissous dans le champ de contrainte des dislocations ou « effet Snoëk ». L'existence d'une limite élastique supérieure très marquée en fin de vieillissement au-delà de 50° et dépassant même la charge à la rupture confirme la part importante des précipités dans le blocage des dislocations et le rôle de celles-ci dans la germination de ces précipités.

(*) Séance du 25 février 1963.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique et pouvoir rotatoire magnétique du dinitrile-acétylène et de quelques esters aliphatiques de l'acide acétylène-dicarboxylique.* Note (*) de MM. **Jean-François Labarre**, **André Turpin** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude magnétooptique récente ([1]) du dinitrile-acétylène



$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$$

et de quelques esters de l'acide acétylène-dicarboxylique



$$O{=}C(OR){-}C{\equiv}C{-}C(OR){=}O$$

(avec R = $CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$) a montré que la rotation magnétique moléculaire expérimentale (A) de ces composés est supérieure à la valeur (B) de cette rotation calculée à l'aide de la systématique de rotations magnétiques de liaisons proposée par Gallais et coll. ([2]).

De nombreux travaux antérieurs effectués au laboratoire par l'un d'entre nous en collaboration avec F. Gallais [([3]), ([4]), ([5])] ont permis de montrer qu'il en était déjà ainsi dans le domaine des composés conjugués hydrocarbonés de la série aliphatique.

Nous pouvons donc dire que l'exaltation observée E = (A) — (B) traduit la présence des motifs conjugués



$$\text{(I)} \qquad N{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$$

et



$$\text{(II)} \qquad O{=}C{-}C{\equiv}C{-}C{=}O$$

dans les molécules étudiées.

En outre, il a été mis en évidence ([4]) une relation linéaire entre E et la somme $\sum I_r$ des indices de valence libre du système conjugué associé :

— d'une part, lorsque celui-ci ne renferme que des carbones $C_{sp^2}$ ou que des carbones $C_{sp}$

$$(1) \qquad E = 111\left(\sum I_r - 1{,}464\right);$$

— d'autre part, lorsqu'il renferme à la fois ces deux types d'atomes de carbone

$$(2) \qquad E = 65\left(\sum I_r - 1{,}464\right).$$

Dans le but de voir si les relations ci-dessus s'appliquent au cas des motifs conjugués (I) et (II), il nous a paru intéressant d'en étudier la structure électronique. De manière à pouvoir comparer les résultats présentés ici à ceux que nous avons obtenus précédemment, il a été néces-

saire de calculer la structure électronique de (I) et de (II) avec des approximations identiques à celles que l'un d'entre nous a déjà utilisées dans le cas, par exemple, des dérivés méthylés du butadiène-1.3 ([6]) ou du propène-2 al ([7]).

Les calculs ont été effectués dans l'approximation de la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement.

*Structure électronique du dinitrile-acétylène.* — Pour tous les atomes de carbone de la molécule, nous avons utilisé comme intégrale coulombienne, la même valeur $\alpha$; pour l'atome d'azote, nous avons adopté $\alpha + 1,5\,\beta$ ([8]).

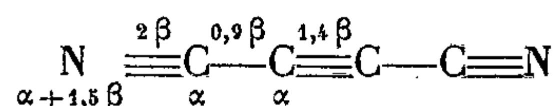
Hannan et Collin ([9]) ayant décrit la structure géométrique du dinitrile-acétylène,



C≡N : 1,14 Å; C—C : 1,37 Å; C≡C : 1,19 Å,

nous avons été amenés à donner les valeurs suivantes aux intégrales d'échange : 2 $\beta$ pour les liaisons C≡N ([8]), 0,9 $\beta$ pour les liaisons « simples » et 1,4 $\beta$ pour la liaison « triple ».

Le schéma ci-dessous rassemble les paramètres nécessaires au calcul :




Le tableau I résume les résultats obtenus pour les charges ($q_r$), les indices de liaison mobile ($l_{rs}$) et les indices de valence libre ($I_r$). L'indice de liaison mobile de la liaison (C≡N) isolée a été calculé et trouvé égal à 1,937. Nous avons adopté cette valeur pour le $N_{max}$ appelé à jouer pour un atome d'azote aliphatique le rôle que joue la constante de Moffitt ($N = 1,732$) pour un atome de carbone éthylénique.

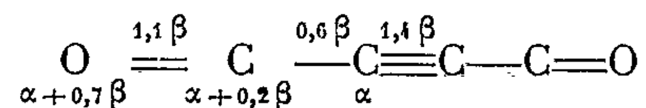
TABLEAU I.

| N≡C—C≡C—C≡N (1 2 3 4) | $q_1$. | $q_2$. | $q_3$. | $l_{12}$. | $l_{23}$. | $l_{34}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,367 | 0,679 | 0,954 | 1,807 | 0,512 | 1,908 |
| | $I_1$. | $I_2$. | $I_3$. | | | |
| | 0,130 | 0,413 | 0,312 | $\sum I_r = 1,710$ | | |

*Structure électronique des esters de l'acide acétylène-dicarboxylique.* — En l'absence de toute donnée géométrique relative à ce type de composé, nous avons dû concevoir un modèle simplifié en généralisant la structure du propène-2 al ([10]) et du vinylacétylène ([11]). Nous avons négligé les perturbations apportées à l'évaluation de $\sum I_r$ par les groupements —OR.

Nous avons utilisé comme intégrale coulombienne pour les atomes de carbone autres que ceux des fonctions carbonylées, la même valeur $\alpha$. Pour les atomes de carbone et d'oxygène des groupements (C=O), nous avons adopté respectivement $\alpha + 0,2\,\beta$ et $\alpha + 0,7\,\beta$ ([10]). Nous avons par ailleurs choisi pour intégrale d'échange entre deux atomes de carbone : 1,4 $\beta$ pour la liaison « triple » et 0,6 $\beta$ pour les liaisons « simples ». $\beta_{C=O}$ a été pris égal à 1,1 ([10]).

En résumé, les paramètres que nous avons adoptés sont les suivants :



Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

| O=C—C≡C—C=O (1 2 3 4) | $q_1$. | $q_2$. | $q_3$. | $l_{12}$. | $l_{23}$. | $l_{34}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1,237 | 0,793 | 0,970 | 0,941 | 0,250 | 1,939 |
| | $I_1$. | $I_2$. | $I_3$. | | | |
| | 0,059 | 0,541 | 0,543 | $\sum I_r = 2,286$ | | |

*Structure électronique et effet Faraday.* — Nous avons fait figurer dans le tableau III les rotations magnétiques expérimentales (A) et calculées (B) des quatre molécules étudiées ([1]), la différence E entre ces grandeurs représentant ce que nous appelons l'« effet de conjugaison ».

TABLEAU III.

| | (A). | (B). | E (µrad). |
|---|---|---|---|
| N≡C—C≡C—C≡N | 380 | 340 | 40 |
| $O=C(OCH_3)—C≡C—C(OCH_3)=O$ | 546 | 497 | 49 |
| $O=C(OC_2H_5)—C≡C—C(OC_2H_5)=O$ | 694 | 643 | 51 |
| $O=C(OC_3H_7)—C≡C—C(OC_3H_7)=O$ | 838 | 789 | 49 |

Nous avons constaté que le point représentatif du motif (I) $\left(E = 40\ \mu\text{rad}; \sum I_r = 1,710\right)$ se place au voisinage de la droite $D_1$, traduction graphique de la relation (1). Les coordonnées du motif (II) $\left(E_{moy} = 50\ \mu\text{rad}; \sum I_r = 2,286\right)$ vérifient pour leur part l'équation de la droite $D_2$ [relation (2)]. Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus dans le cas des aldéhydes α-éthyléniques ([7]) et des cétones α-acétyléniques ([12]) : il semble donc que les relations (1) et (2), déduites à l'origine de la seule étude des composés hydrocarbonés, s'étendent en fait à l'ensemble des systèmes conjugués de la série aliphatique.

(*) Séance du 18 février 1963.

([1]) A. TURPIN et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1712.
([2]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 70; F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 2157.
([3]) J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1935.
([4]) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 299.
([5]) J.-F. LABARRE, *Thèse, Ann. Chim.* (sous presse).
([6]) A. JULG et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4001.
([7]) J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2579.
([8]) A. JULG et C. FOURNON, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597.
([9]) R. B. HANNAN et R. L. COLLIN, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 350.
([10]) M. BONNET et M. COCORDANO, *Bull. Soc. chim.*, 1962, p. 1705.
([11]) J. SERRE, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 284.
([12]) M^me P. CASTAN et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1715.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale, 38, rue des 36-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la texture des poudres de fer obtenue par réduction du formiate ferreux sous hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean Amiel, Jean-Daniel Thioulouse** et Mlle **Colette Malard**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours de la réduction du formiate ferreux, à 320 et 350°C, sous des débits d'hydrogène variant de 3,5 à 37,5 l/h/g, il a été mis en évidence un domaine de réorganisation du réseau cristallin des poudres de fer obtenues.

L'obtention de poudres de fer finement divisées par réduction de sels de fer à basse température est un procédé employé pour fabriquer des aimants permanents. Le formiate ferreux est l'un des produits de départ. De ce fait, divers auteurs ont étudié la réduction de ce sel par l'hydrogène [(1), (2), (3)] en insistant sur les propriétés magnétiques des poudres obtenues. Parmi les facteurs intervenant au cours de la préparation, ces auteurs signalent l'influence du débit d'hydrogène. Ils choisissent suivant leurs besoins, ou un faible débit (3) de l'ordre de 5 l/h/g de formiate, ou un débit supérieur à 50 l/h/g de formiate [(1), (2)]. Ici, nous nous proposons de préciser le rôle des variations du débit d'hydrogène entre 3,5 et 37,5 l/h/g sur la texture des poudres de fer formées par réduction à basse température.

Le formiate ferreux employé a été préparé par action de l'acide formique sur du fer RP. La réduction a été effectuée dans un appareillage étanche, placé au centre d'un four Adamel programmé. La lecture de la température est faite au-dessus de la substance par l'intermédiaire d'un thermocouple incorporé et en fin d'expérience, il est possible de noyer le résidu sur place sous benzène. Le programme de chauffe est le suivant : montée linéaire de la température de 120°/h jusqu'à 320 ou 350°C, puis isotherme de 4 h. Après évacuation de l'air de l'enceinte, le débit est fixé au début de l'expérience et pour toute sa durée à 3,5, 8, 14,5, 22,5, 27 ou 37,5 l/h/g de formiate. Les poudres obtenues sont conservées sous benzène et les échantillons pour les rayons X sont des plaquettes réalisées avec une solution de polystyrène dans le benzène. Les clichés de rayons X sont effectués sur une installation Beaudouin avec monochromateur suivant la méthode Seemann-Bohlin et avec le rayonnement $K_\alpha$ Fe (28 kV, 5 mA). La chambre a 240 mm de circonférence. Le temps de pose est de 3 h. La densité optique des raies a été mesurée sur un microphotomètre de la Compagnie des Compteurs. Le planimétrage des pics a permis de suivre les variations d'intensité en fonction du débit du gaz réducteur. Le tableau I donne le rapport $I/I_{ex}$ de l'intensité de la raie 220 du fer des résidus à celle de la raie correspondante d'un échantillon étalon de fer ex-carbonyle dont les raies sont fines. On constate une chute impor-

tante de l'intensité, maximale vers 14,5 l/h/g pour les préparations à 320°C et vers 22,5 l/h/g pour celles à 350°C.

TABLEAU I.

| | l/h/g. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3,5. | 8. | 14,5. | 22,5. | 27. | 37,5. |
| $\frac{I}{I_{ex}}$ 320° | 106 | 142 | 67 | 166 | 165 | 152 |
| $\frac{I}{I_{ex}}$ 350° | 121 | 114 | 97 | 56 | 123 | 156 |

Cette chute d'intensité semble correspondre à une réorganisation du fer. Une étude plus détaillée du domaine de perturbation et des causes fera l'objet d'une publication ultérieure. Notons que dans l'étude cinétique de la réduction du protoxyde de fer par l'hydrogène, Bénard et Moreau ([4]) ont observé vers 700° une réorganisation subie par le fer réduit au fur et à mesure de sa formation. De plus nous avons constaté que le protoxyde de fer, non stœchiométrique, se présente sous deux formes cristallographiques, l'une cubique à faces centrées pour les forts débits, l'autre du type $Fe_3O_4$ pour les faibles débits ([3]). La possibilité de l'existence d'une telle forme cristalline a été également signalée dans d'autres circonstances [([5]), ([6])].

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) NÉEL, WEIL et AUBRY, Brevets français nos 979.043 et 987.901; U. S. Patent Office n° 2.497.268.

([2]) BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 76, 1953, p. 1.

([3]) LIHL, *Monats. Chem.*, 81, 1950, p. 632; *Acta Phys. Austriacs*, 4, 1951, p. 360.

([4]) BÉNARD et MOREAU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 904.

([5]) BÉNARD, MANEC et coll., *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1777; 256, 1963, p. 684 et 931.

([6]) RACCAH, VALLET et KLAMAN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1919; 256, 1963, p. 136.

(*Laboratoire de Chimie des Solides*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-carbonate de césium.* Note (*) de Mme **Luce Carbonnel** et M. **Antoine-Pierre Rollet**, présentée par M. Paul Pascal.

Quatre hydrates apparaissent dans les équilibres stables : $Cs_2CO_3.8\,H_2O$ entre — 32 et — 15°,6; $Cs_2CO_3.3\,H_2O$ au-dessus de — 15°,6 avec une fusion congruente à 104°; $Cs_2CO_3.1{,}5\,H_2O$ de 89 à 103°, $Cs_2CO_3.0{,}5\,H_2O$ de 103 à 151°. Un hydrate entièrement métastable, $Cs_2CO_3.5\,H_2O$, se manifeste entre —38 et —18°.

Le système binaire $H_2O$-$Cs_2CO_3$ n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucune étude. Seul l'hydrate stable à la température ordinaire a été isolé et décrit en 1903 par Lebeau [1] avec la formule $3Cs_2CO_3.10H_2O$. Forcrand [2] en 1909 a proposé une autre composition : $Cs_2CO_3.3{,}5\,H_2O$.

Nous avons entrepris l'étude complète des équilibres liquide-solide de ce système sous la pression atmosphérique et sous pression. L'existence de cinq hydrates a été mise ainsi en évidence.

L'exploration du système a été conduite par mesure de solubilité et par analyse thermique à l'échauffement. D'autres méthodes ont, en outre, été utilisées : thermogravimétrie, calorimétrie des invariants, calorimétrie de la dissolution, examen radiocristallographique. L'analyse thermique dans la zone de température dépassant 50° a été réalisée en tubes scellés, ce qui a permis de travailler jusque vers 250°, c'est-à-dire au-dessus du point d'ébullition normal de la solution saturée. Il fut ainsi possible d'explorer sans difficulté la péritexie de 151° qui correspond à l'équilibre de la solution avec le carbonate anhydre et l'hémihydrate $Cs_2CO_3.0{,}5\,H_2O$.

Ces techniques avaient déjà été appliquées au cas du système $H_2O$-$K_2CO_3$. Elles ont été décrites dans les publications antérieures [(3) à (5)]. Quelques modifications d'appareillage ont été introduites ici, pour tenir compte du prix élevé des sels de césium, en diminuant la masse des échantillons mis en œuvre.

La figure 1 représente le diagramme des équilibres liquide-solide obtenus Les compositions utilisées sont pondérales.

Quatre hydrates se manifestent dans les équilibres stables du diagramme. Un autre ($Cs_2CO_3.5H_2O$) apparaît aux basses températures dans des équilibres métastables représentés sur la partie agrandie du diagramme (angle supérieur de la figure 1).

$Cs_2CO_3.8H_2O$. — Cet hydrate a été mis en évidence en collaboration avec Mme Calés [6]. Le domaine s'étend de l'eutexie glace — 32° à la transition — 15°,6. La composition a été établie par calorimétrie des invariants (eutexie — 32° et transition — 15°,6). La figure 1 porte en bas les graphiques de Tammann.

$Cs_2CO_3.5H_2O$. — Métastable, il se manifeste en l'absence des germes de l'hydrate précédent entre une eutexie-glace métastable à — 38°, et une transition à — 18°. L'agrandissement (angle supérieur gauche de la figure 1) montre le domaine de cet hydrate et l'établissement de sa formule

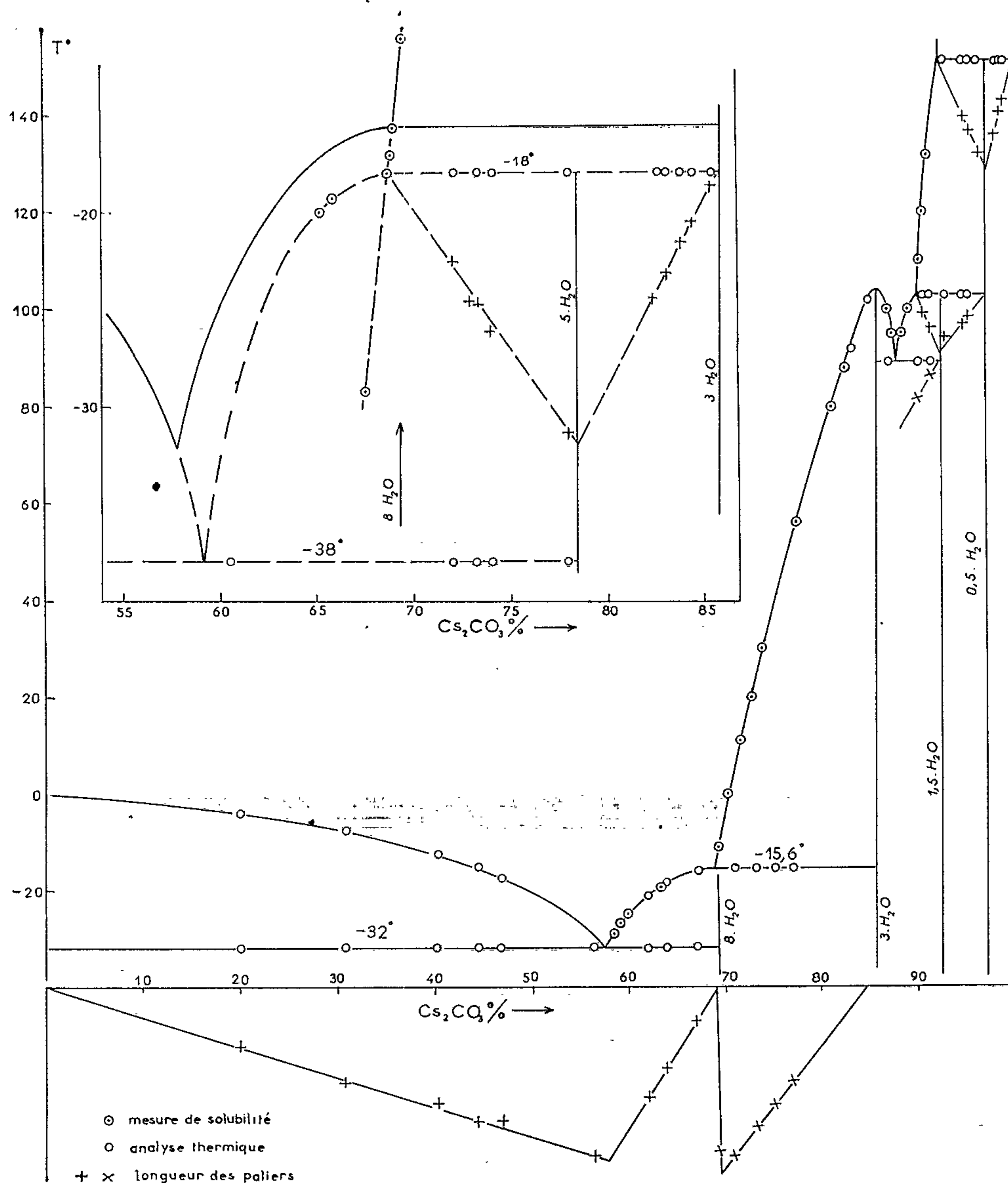



Fig. 1.

par le graphique de Tammann de la transition — 18°. Cet hydrate correspond à celui du carbonate de potassium : $K_2CO_3.5H_2O$ ([3]).

$Cs_2CO_3.3H_2O$. — C'est l'hydrate que déposent à la température ordinaire les solutions saturées. Lebeau ([1]) et Forcrand ([2]) l'avaient signalé mais en lui accordant des formules erronées.

Sa composition (85,8 %) ne peut se déduire d'une simple analyse des cristaux; quelles que soient les précautions prises, les résultats se répartissent entre 83 et 85 %. La thermogravimétrie ne permet pas ici de distinguer entre l'eau liée à la structure et celle qui imprègne les cristaux. En effet un palier de masse apparaît entre la température ordinaire et 100°, correspondant sensiblement à la composition globale des cristaux humides mis en œuvre. Vers 90 ou 100° la masse de l'échantillon est entièrement liquide et un départ rapide d'eau s'amorce aussitôt; celui-ci débute quand la croûte qui recouvrait l'échantillon s'est dissoute.

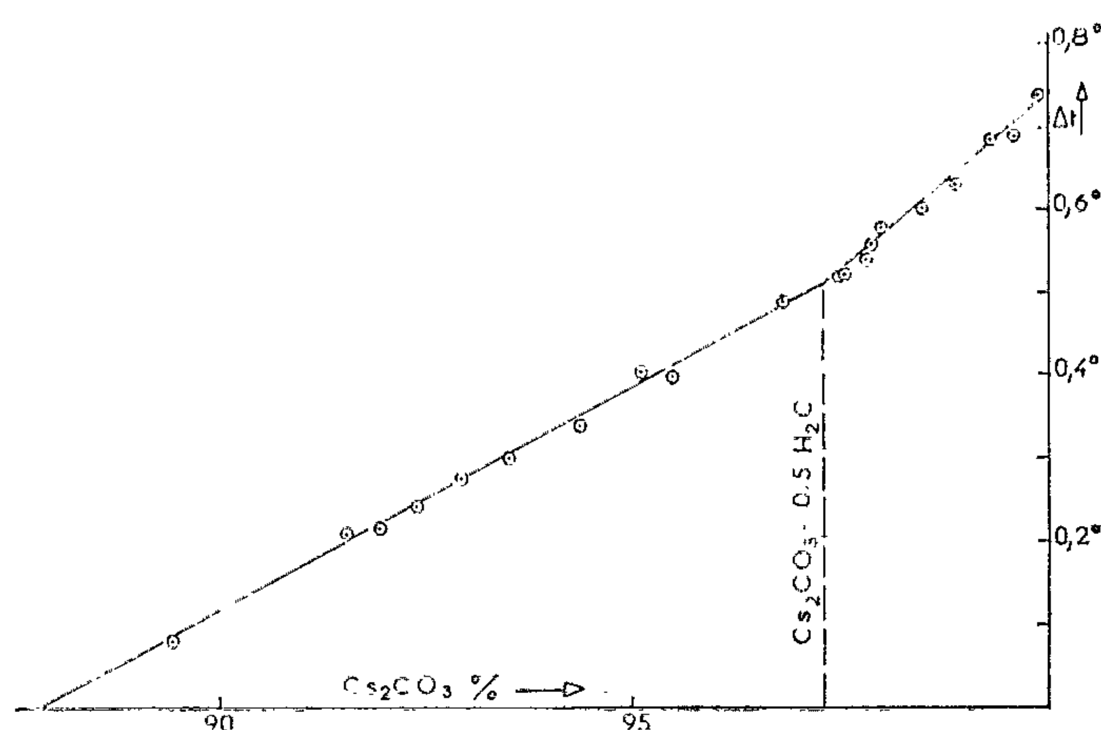



Fig. 2.

L'évaporation du liquide s'achève ensuite vers 120° et un second palier correspond au solide déposé : $Cs_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O$. Ce corps ne commence à perdre de l'eau qu'au-dessus de 160°. Ici encore le mécanisme est le même; le départ débute quand la masse est redevenue entièrement liquide.

Dans un travail récent Reisman ([7]), s'appuyant uniquement sur des courbes de thermogravimétrie, a conclu en faveur de la formule $Cs_2CO_3 \cdot 3,5\ H_2O$, déjà proposée par Forcrand. Ce résultat erroné souligne le danger auquel expose l'emploi exclusif de la thermobalance.

L'analyse directe et l'examen thermogravimétrique ne permettant pas d'établir la composition de cet hydrate il fallait s'adresser à d'autres méthodes. La calorimétrie de l'invariant — 18° a donné (*fig.* 1, partie agrandie) la valeur 85,6 % pour l'abscisse du point où le palier disparaît. Mais c'est le tracé du liquidus par analyse thermique et par mesure de solubilité, qui a fourni le renseignement le plus précis et le plus sûr. Une fusion congruente avec un maximum très étroit de la branche de liquidus indique sans ambiguïté la composition 85,8 % ($Cs_2CO_3 \cdot 3H_2O$).

$Cs_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$. — Ce composé est stable entre l'eutexie + 89° et la transition 103° où il fait place à l'hémihydrate (*fig.* 1). Il a été identifié par analyse thermique en tubes scellés. La composition est établie par calorimétrie de l'eutexie 89° et de la transition 103° (*fig.* 1). La thermo-

gravimétrie confirme ce résultat. Toutes les courbes donnent un palier à cette composition dès que le liquide de la première fusion est évaporé à sec.

$Cs_2CO_3 . 0,5\ H_2O$. — Il se manifeste au-dessus de 103° et se décompose à 151° en libérant le carbonate anhydre. Sa solubilité varie peu entre ces deux températures (*fig.* 1). L'analyse thermique permet de l'identifier par l'étude calorimétrique des transitions 103 et 151°.

La calorimétrie de la dissolution confirme ces résultats. La figure 2 donne l'élévation de la température provoquée par la dissolution d'une masse constante (3 g) d'un carbonate hydraté de composition connue, dans 150 ml d'eau à 20°. La courbe $\Delta T$ en fonction de la composition pondérale, présente une brisure correspondant à la formule $Cs_2CO_3 . 0,5H_2O$.

Le tableau suivant rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme d'équilibre de la figure 1.

| Nature de l'invariant. | Température (°C). | Composition pondérale $Cs_2CO_3$ %. | Phases solides. |
|---|---|---|---|
| Eutexie glace | −32,0 | 57,9 | Glace + $Cs_2CO_3 . 8H_2O$ |
| Eutexie glace métastable | −38,0 | 59,2 | Glace + $Cs_2CO_3 . 5H_2O$ |
| Transition | −15,6 | 69,0 | $Cs_2CO_3 . 8H_2O + Cs_2CO_3 . 3H_2O$ |
| Transition métastable | −18,0 | 68,6 | $Cs_2CO_3 . 5H_2O + Cs_2CO_3 . 3H_2O$ |
| Fusion congruente | 104 | 85,8 | $Cs_2CO_3 . 3H_2O$ |
| Eutexie | 89,0 | 87,8 | $Cs_2CO_3 . 3H_2O + Cs_2CO_3 . 1,5H_2O$ |
| Transitions | 103 | 90,0 | $Cs_2CO_3 . 1,5H_2O + Cs_2CO_3 . 0,5H_2O$ |
| | 151 | 91,1 | $Cs_2CO_3 . 0,5H_2O + Cs_2CO_3$ |

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) LEBEAU, *Comptes rendus*, 137, 1903, p. 1257.
(2) FORCRAND, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 97.
(3) CARBONNEL, COHEN-ADAD et ROLLET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 413.
(4) ROLLET, COHEN-ADAD et CARBONNEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1579.
(5) CARBONNEL, *Thèse*, Paris, série A, n° 3 671, n° d'ordre 4 523, 17 avril 1961.
(6) CARBONNEL, CALÈS et ROLLET, *Bull. Soc. Chim.*, Paris, séance du 11 janvier 1963.
(7) REISMAN, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 1566.

(*Laboratoire de Chimie VI, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les repères gravimétriques* $UO_2$ *et* $U_3O_8$ *utilisés dans le système uranium-oxygène.* Note (*) de MM. **Paul Gerdanian** et **Maurice Dode**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente [1] sur la mesure des tensions de dissociation des oxydes non-stœchiométriques $UO_{2+x}$ nous avons déterminé leur composition en admettant que leur produit d'oxydation à 800°C, dans l'air, était $UO_{2,6667}$ ($U_3O_8$) [2]. Nos mesures permettant de fixer la valeur de $x$ à 2 unités près de la quatrième décimale, il importait que la formule de l'oxyde de référence soit connue avec une précision analogue, ce qui, jusqu'à présent, n'était pas le cas. En particulier nous ne pouvions pas situer par rapport à $UO_{2,0000}$ le produit de réduction des oxydes d'uranium par l'hydrogène à 900°C. Dans ces conditions, il est apparu nécessaire d'étudier à nouveau le comportement de ces oxyees à 800°, dans l'air, et à 900°C dans l'hydrogène.

Les expériences sont réalisées avec une thermobalance Ugine-Eyraud en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées antérieurement [3]. Nous pouvons ainsi suivre avec précision les variations de composition de l'oxyde sans qu'il soit nécessaire d'effectuer de trempe ni de manipulations de produits susceptibles d'introduire des erreurs.

Le produit de départ est de l'uranium naturel en lingot contenant un taux d'impuretés inférieur à $173.10^{-6}$; les quantités mises en œuvre sont de l'ordre de 1,3 g. Les opérations sont effectuées dans l'ordre suivant :

1° Oxydation de l'uranium dans l'air à 800°C, en ayant soin d'éviter une combustion vive.

2° Réduction à 900°C de cet oxyde dans l'hydrogène sec et débarrassé des traces d'oxygène par l'emploi de catalyseur Deoxo.

3° Nouvelle oxydation dans l'air à 800°C.

Chaque opération dure 24 h, délai amplement suffisant pour obtenir des oxydes de poids constant.

Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous.

| | 1re expérience. | 2e expérience. |
|---|---|---|
| 1re opération | $UO_{2,6625}$ (*) | $UO_{2,6625}$ |
| | $UO_{2,6619}$ | $UO_{2,6619}$ |
| 2e » | $UO_{2,0006}$ | $UO_{2,0007}$ |
| | $UO_{2,0000}$ | $UO_{2,0000}$ |
| 3e » | $UO_{2,6665}$ | $UO_{2,6671}$ |
| | $UO_{2,6659}$ | $UO_{2,6665}$ |

(*) $U_3O_8 = UO_{2,6667}$.

La composition des oxydes est calculée à partir de la quantité d'uranium utilisée et en prenant pour le poids atomique de l'uranium U = 238,038 [4]. Des corrections sont effectuées pour tenir compte des impuretés. Nous donnons pour chaque opération deux valeurs de la compo-

sition de l'oxyde obtenu : la première calculée en prenant pour le taux d'impuretés la valeur maximale, soit $173.10^{-6}$, la seconde en supposant que l'uranium de départ est tout à fait pur. Les écarts observés sont suffisamment faibles pour permettre de tirer les conclusions suivantes :

1° La combinaison obtenue par oxydation directe de l'uranium dans l'air à 800° est un oxyde très légèrement déficitaire en oxygène par rapport à $U_3O_8$;

2° Le produit de réduction des oxydes d'uranium $UO_{2+x}$ dans l'hydrogène à 900°C n'est certainement pas déficitaire en oxygène par rapport à $UO_2$; il est parfaitement défini et constitue un bon repère gravimétrique;

3° Le produit obtenu par oxydation des oxydes de la phase $UO_{2+x}$ dans l'air à 800°C est $U_3O_8$ stœchiométrique.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) GERDANIAN et DODÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 665.

(2) *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 897; J. ANDRESON et J. O. SAWYER, *Proc. Chem. Soc.*, 1950, p. 145.

(3) GERDANIAN et DODÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1348.

(4) PETIT et KIENBERGER, *Anal. Chim. Acta*, 25, 1961, p. 579-586.

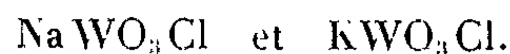
*(Laboratoire de Chimie thermodynamique, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des chlorotungstates alcalins non stœchiométriques.* Note (*) de MM. **Jacques Prigent** et **Paul Caillet**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les chlorotungstates alcalins $MWO_3Cl$ (avec M = Na ou K) sont isolés; ils dissolvent d'importantes quantités d'oxyde $WO_3$ sans aucune modification des spectres de diffraction X qui sont, du reste, identiques à ceux des tétratungstates alcalins correspondants. Les composés non stœchiométriques $M(WO_3)_xCl$ sont différenciés par absorption infrarouge et par l'action substituante de l'oxygène.

L'anhydride tungstique se combine aux chlorures alcalins par réaction à l'état solide. Les composés sont intimement mélangés par broyage dans des proportions de 1 $WO_3$ pour 1 MCl (M = Na ou K). Les mélanges sont alors soumis pendant 12 h à un traitement thermique sous azote R, à la pression atmosphérique. Les températures convenables sont de 600-630°C pour les mixtes $WO_3$-NaCl et de 570-600°C pour les mixtes $WO_3$-KCl. Aucune combinaison n'est observée pour des températures plus basses que les limites inférieures; aux températures plus élevées que les limites supérieures, une réaction avec élimination d'oxychlorure $WO_2Cl_2$ prend place.

On obtient ainsi, après refroidissement, sans qu'il y ait eu fusion, des produits gris blanc pulvérulents caractérisés par leurs spectres de diffraction X qui ne contiennent ni les raies spécifiques de $WO_3$ ni celles de MCl. Ces composés sont des chlorotungstates dont nous écrivons les formules :



$$NaWO_3Cl \quad \text{et} \quad KWO_3Cl.$$

Des mélanges de composition variable $x\,WO_3$ pour 1 MCl pour des valeurs de $x$ comprises entre 0,5 et 4, ont été soumis au même traitement thermique. L'examen des spectres de diffraction X des diverses substances obtenues montre l'existence de composés solides non stœchiométriques dans un très large domaine. Ainsi, le chlorure NaCl se combine à l'oxyde $WO_3$ et donne une phase de composition $Na(WO_3)_xCl$ pour les valeurs de $x$ comprises entre 1 et 2,2; elle possède, dans ce domaine, un spectre X rigoureusement identique à celui du chlorotungstate $NaWO_3Cl$. Pour $x$ inférieur à 1 apparaissent les raies de diffraction de NaCl; pour $x$ supérieur à 2,2 celles de $WO_3$. Il en est de même pour la combinaison du chlorure KCl avec l'oxyde $WO_3$; toutefois, le domaine d'existence de la phase de composition $K(WO_3)_xCl$ est plus large : $1 \leq x \leq 3$.

Les spectres X des chlorotungstates $NaWO_3Cl$ et $KWO_3Cl$, du reste distincts, sont respectivement identiques à ceux des tétratungstates $Na_2W_4O_{13}$ et $K_2W_4O_{13}$ (1). Ce fait inattendu implique une grande analogie de structures et il n'est pas surprenant de trouver une forte solubilité de l'oxyde $WO_3$ dans les chlorotungstates puisque cette propriété caractérisait déjà les tétratungstates.

Les composés non stœchiométriques $Na(WO_3)_xCl$ et $K(WO_3)_xCl$ présentent, dans tout leur domaine d'existence, une invariance des distances

réticulaires, donc des paramètres de leurs mailles cristallines. Si le phénomène de solution solide d'oxydes dans des sels est assez fréquent, il s'accompagne par contre, presque toujours, de variations des paramètres.

Les mesures de densité permettent de préciser quel est le composé dissous, l'oxyde $WO_3$ ou le chlorure MCl. Les mesures effectuées sur les chlorotungstates alcalins de diverses compositions (tableau I) montrent que ces densités, sans suivre la loi des mélanges, croissent avec la teneur en oxyde $WO_3$. Nous pouvons en conclure que les chlorotungstates $NaWO_3Cl$ et $KWO_3Cl$ susceptibles de dissoudre de l'oxyde $WO_3$, sans aucune modification de leurs structures, sont des composés lacunaires typiques.

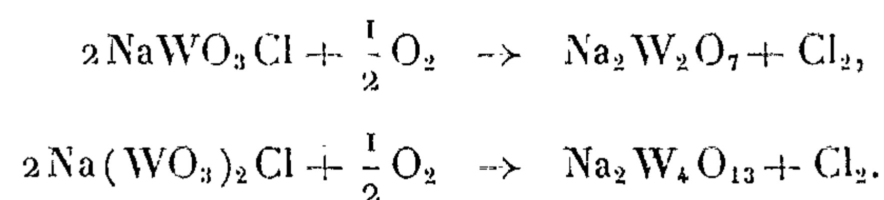
TABLEAU I.

| | $KWO_3Cl$. | $K(WO_3)_2Cl$. | $K(WO_3)_3Cl$. | $NaWO_3Cl$. | $Na(WO_3)_2Cl$. |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_{\text{calc. Mélange}}$ ....... | 4,38 | 5,26 | 5,72 | 4,88 | 5,69 |
| $d_{\text{mesurée}}$ .......... | 4,51 | 5,88 | 5,94 | 4,98 | 5,85 |

Les spectres d'absorption infrarouge de ces divers composés ont été étudiés de 2,5 à 15 μ par les méthodes décrites dans une Note précédente [1]. Les spectres infrarouges évoluent, contrairement aux spectres X, avec la teneur en oxyde $WO_3$ des chlorotungstates $M(WO_3)_xCl$ jusqu'aux limites supérieures où se superpose le spectre caractéristique du trioxyde. De plus, l'absorption infrarouge différencie nettement les chlorotungstates des tétratungstates. En définitive cette méthode permet une caractérisation de ces divers composés, impossible par diffraction X.

Les chlorotungstates de sodium sont instables au-dessus de 630°C et ceux de potassium au-dessus de 600°C. Cette décomposition est rapide et presque totale à 850°C et donne outre de l'oxyde $WO_3$ des polytungstates et de l'oxychlorure $WO_2Cl_2$ volatil dont ce peut être une méthode de préparation.

L'action d'un courant d'oxygène, sous pression atmosphérique, sur les chlorotungstates, au-dessous de leur température de décomposition, conduit par une lente substitution de l'oxygène au chlore à des polytungstates; par exemple :



$$2NaWO_3Cl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2W_2O_7 + Cl_2,$$

$$2Na(WO_3)_2Cl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2W_4O_{13} + Cl_2.$$

Les composés de formule $Na(WO_3)_xCl$ avec $1 < x < 2$ conduisent dans ces conditions à des mélanges des deux polytungstates. Cette étude permet, par l'analyse des produits de réaction, une identification complémentaire du chlorotungstate alcalin soumis à l'action substituante de l'oxygène.

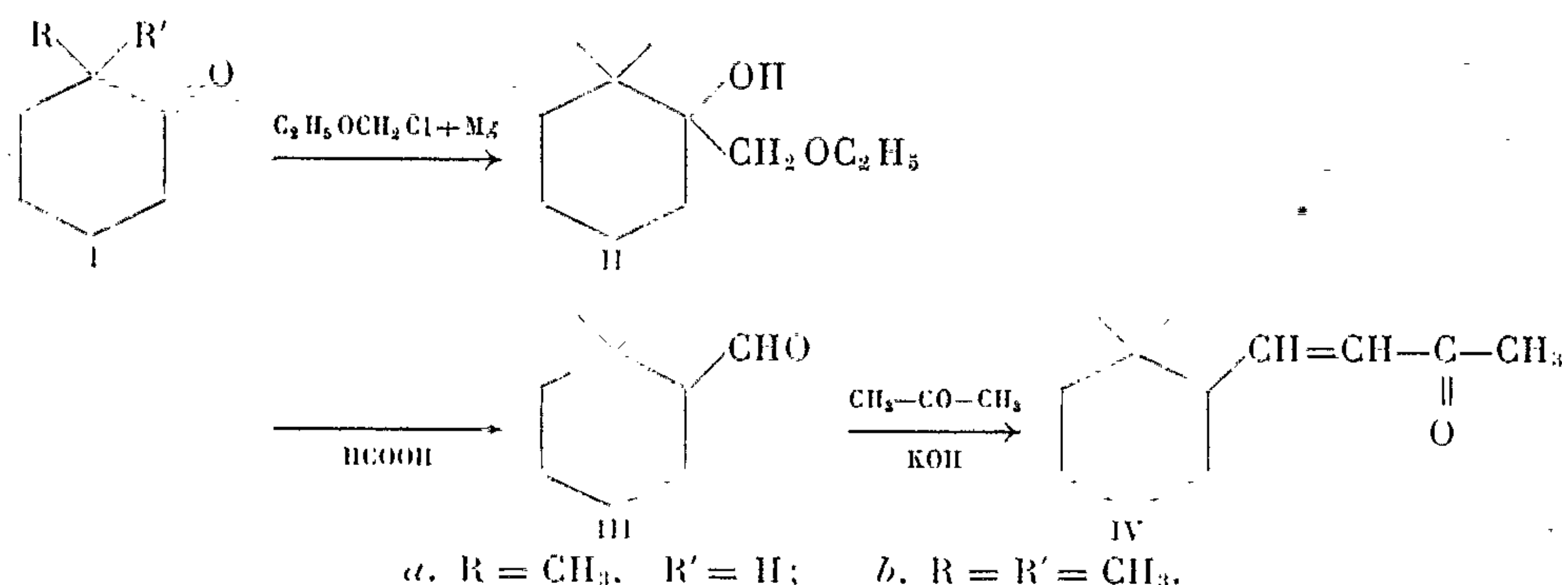
(*) Séance du 11 février 1963.
(1) P. CAILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1986.

(*Laboratoire de Chimie minérale B, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Préparation et condensation avec l'acétone des α-mono- et α, α-diméthylcyclohexylaldéhydes.* Note de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de Normant-Crisan (¹) a été appliquée à des cyclohexanones méthylées (²); elle conduit aux cyclohexylaldéhydes correspondants et ceux-ci, par condensation avec l'acétone, donnent des cyclohexylméthylène-acétones.

Cette série d'expériences a été faite sur des cyclohexanones mono-, di-, tri- et tétraméthylées; sauf dans un cas, tous les substituants sont en α du groupe carbonyle, afin d'étudier l'influence de l'encombrement stérique dans ces réactions, intéressant la fonction cétone. Dans la présente Note, seuls sont indiqués les résultats obtenus avec la méthyl-2 cyclohexanone et la diméthyl-2.2 cyclohexanone. La suite de réactions a été analogue dans les deux cas :



*a*. R = $CH_3$, R' = H; *b*. R = R' = $CH_3$.

Ces cétones (I *a*) et (I *b*) réagissent dans le tétrahydrofuranne avec un excès d'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle et conduisent, par l'intermédiaire du composé magnésien, aux monoéthers de glycol (II *a*) et (II *b*) avec un rendement de 60 à 65 %. L'encombrement stérique étant faible, la réaction magnésienne est violente et nécessite un refroidissement énergique. L'éther de glycol de l'*o*-monométhylcyclohexanone (II *a*) présente les constantes : $É_{22}$ 104-106°, $n_D^{22,5}$ 1,4548, $d_4^{21}$ 0,9466; analyse : $C_{10}H_{20}O_2$, calculé %, C 69,76; H 11,62; trouvé %, C 69,61; H 11,63. Une stéréoisomérie possible pour le composé monométhylé, suivant la position relative des substituants méthyle et hydroxyle, n'a pas été observée, ni dans le spectre infrarouge, ni par une quelconque variation dans les diverses constantes trouvées. En outre, la chromatographie en phase gazeuse sur diéthylèneglycol-succinate à 200° ne donne qu'un seul pic.

L'α-gem-diméthylcyclohexanone donne l'éther de glycol (II *b*) : $É_{15}$ 105-106°,5, $n_D^{21}$ 1,4578, $d_4^{21}$ 0,9642; analyse : $C_{11}H_{22}O_2$, calculé %, C 70,93; H 11,83; trouvé %, C 71,07; H 11,96.

La réaction de Darzens, déjà appliquée sur la cétone (I *b*), n'avait permis d'obtenir que 15 % d'ester glycidique ([3]).

Les composés (II *a*) et (II *b*) sont déshydratés par un poids égal d'acide formique à 98 %, sans solvant. Un chauffage à reflux de 2 h est suffisant pour obtenir, sans nécessité d'hydrolyse acide, les aldéhydes correspondants (Rdt 75 % pour le monométhylé et 85 % pour le diméthylé).

L'aldéhyde α-méthylhexahydrobenzoïque (III *a*) présente les constantes suivantes, qui sont conformes à celles de l'isomère trans, données dans la littérature [([4]), ([5]), ([6])] : $\acute{E}_{20}$ 66,5-68°, $n_D^{22,5}$ 1,4487, $d_{24}^{24}$ 0,9204; analyse : $C_8H_{14}O$, calculé %, C 76,19; H 11,11; trouvé %, C 76,40; H 11,34; infrarouge : bandes aldéhydiques C—H à 2 670 et C=O à 1 720 cm$^{-1}$; dinitro-2.4 phénylhydrazone (jaune clair), F 155,5-156°,5 (éthanol); analyse : $C_{14}H_{18}O_4N_4$, calculé %, C 54,89; H 5,92, N 18,29; trouvé %, C 55,07; H 6,03; N 18,15.

L'aldéhyde α, α-diméthylhexahydrobenzoïque (III *b*) qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été préparé, a les constantes : $\acute{E}_{23}$ 82,5-84°,5, $n_D^{19,5}$ 1,4565, $d_{24}^{24}$ 0,9167; analyse : $C_9H_{16}O$, calculé %, C 77,14; H 11,42; trouvé %, C 76,98; H 11,38; infrarouge : bandes aldéhydiques C—H à 2 680 et C=O à 1 713 cm$^{-1}$; 2.4-DNPH (jaune clair), F 133,5-134°,5 (éthanol); analyse : $C_{15}H_{20}O_4N_4$, calculé %, C 56,10; H 6,71; N 17,52; trouvé %, C 56,24; H 6,29; N 17,49.

Ces aldéhydes (1 mole) sont condensés avec l'acétone (2 moles), par chauffage à 40-45° en présence de potasse méthanolique 3 N (1 % en poids de KOH par rapport à celui de l'acétone); on maintient cette température jusqu'à coloration orange brun du mélange réactionnel (2 à 3 h environ). Cette condensation donne naissance, par perte d'une molécule de $H_2O$, à des cyclohexylméthylène-acétones (IV *a*) et (IV *b*) (Rdt 50-53 %). Celles-ci, extraites après neutralisation par l'acide tartrique, possèdent une forte odeur florale. Un chauffage trop prolongé conduit à des polymères (l'évolution de la coloration est un bon critère pour suivre la réaction).

Divers autres essais de condensation, ou bien ont été négatifs (avec le carbonate de potassium à température ambiante, ou même par chauffage à 50° environ : avec la potasse aqueuse dans le dioxane, avec la pipéridine, ou avec l'acétylacétate d'éthyle et la pipéridine : réaction de Knœvenagel), ou bien ont donné, suivant la réaction de Cannizzaro, l'alcool et l'acide correspondant à l'aldéhyde de départ (avec le sodium dans l'alcool absolu ([7]) à température ambiante ainsi qu'avec le carbonate de potassium vers 50°) malgré le gros excès de cétone utilisé.

Les produits de condensation dont le groupement acétyle a été caractérisé par un test positif à l'iodoforme, ont les constantes suivantes :

Composé (IV *a*) ou (méthyl-2 cyclohexyl) 1-butène-1 one-3 : $\acute{E}_{23}$ 128-130°, $n_D^{21}$ 1,4747, $d_{24}^{24}$ 0,9264; analyse : $C_{11}H_{18}O$, calculé %, C 79,52; H 10,84; trouvé %, C 79,57; H 10,61; infrarouge : bande carbonyle à 1 670 cm$^{-1}$ et

bande éthylénique conjuguée à 1620 cm$^{-1}$; ultraviolet : $\lambda_{max\,C=C}$ 2 280-2 300 Å, $\varepsilon$ = 9 700; 2.4-DNPH (rouge foncé), F 143-144° (éthanol); analyse : $C_{17}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 58,94; H 6,40; N 18,18; trouvé %, C 58,66; H 6,14; N 18,26. Des constantes voisines sont données dans la littérature (4).

Composé (IV *b*) ou (diméthyl-2.2 cyclohexyl) 1-butène-1 one-3 : É$_{17}$ 125-128°, $n_D^{18,5}$ 1,4805, $d_{25}^{25}$ 0,9541; analyse : $C_{12}H_{20}O$, calculé %, C 80,00; H 11,11; trouvé %, C 80,15; H 11,14; infrarouge : bande C=O à 1 665 cm$^{-1}$ et bande C=C conjugué à 1 618 cm$^{-1}$; ultraviolet : $\lambda_{max\,C=C}$ 2 290 Å, $\varepsilon$ = 12540; 2.4-DNPH (rouge brique), F 129,5-130°,5 (éthanol); analyse : $C_{18}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 60,00; H 6,66; N 15,55; trouvé %, C 59,65; H 7,04; N 15,30.

On peut donc obtenir par la réaction de Normant-Crisan, en trois étapes, des cyclohexylméthylène-acétones à partir de cyclohexanones α-méthylées de faible encombrement stérique. Nous verrons par la suite, en particulier pour le passage par le composé magnésien, que ces réactions sont moins violentes lorsque cet encombrement en α, α′ va croissant, et que le phénomène inverse est observé lorsque la cyclohexanone est β-méthylée, ce qui entraîne des rendements très différents.

(1) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 459.
(2) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996.
(3) J. C. LUNT et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2957.
(4) I. N. NAZAROV, G. P. KUGATOVA et V. V. MOZOLIS, *Zhur. Obshcheĭ Khim.*, 27, 1957, p. 2635; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 7167 *f*.
(5) J. COLONGE et A. PERROT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 658.
(6) K. ALDER et W. VOGT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 120.
(7) H. HIBBERT et L. T. CANNON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 123.

*(Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Morphodromes de* NaCl *en présence des ions ferri- et ferrocyanure.* Note (*) de MM. **Michel Bienfait**, **Roland Boistelle** et **Raymond Kern**, transmise par M. Louis Royer.

Les ions ferri et ferrocyanure provoquent sur NaCl des changements de forme extérieure des cristaux, fonction de leur concentration et du degré de sursaturation de la solution. On trace de véritables diagrammes d'état des formes extérieures de NaCl que nous appelons morphodromes.

Dans une Note précédente [(1), (2)] nous avons mis en évidence les diverses formes de croissance des cristaux de NaCl, consécutives à l'action de $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Fe(CN)_6^{3-}$, les premiers provoquant une croissance en dendrites, les seconds l'apparition des formes {120}, {110} et {111}. L'action de ces impuretés s'est révélée très puissante en ce qui concerne les teneurs nécessaires, intéressante eu regard aux formes nouvelles apparues.

Les formes de croissance d'une espèce cristalline, comme l'un de nous a pu le montrer [(3), (4)] sont à la fois fonction de la teneur en impureté du milieu du degré de sursaturation de la solution. Il est possible d'établir de véritables diagrammes plans portant en ordonnées le degré de dépassement $\beta$ ($\beta = c/c_s$ avec $c$ la concentration actuelle de l'espèce cristalline en solution, $c_s$ sa concentration de saturation) et en abscisse la teneur $c_i$ en impureté. A chaque point figuratif de ce diagramme correspond une forme de croissance (combinaison de formes au sens cristallographique) qui a été observée dans des conditions ($\beta$, $c_i$). Dans ce diagramme on établit des domaines, séparés par des lignes, de telle manière que le franchissement d'une telle ligne signifie l'apparition de faces nouvelles sur la forme de croissance. Il s'agit bien là de formes de croissance (non de formes d'équilibre) qui sont le résultat du jeu des vitesses de croissance relatives des faces. C'est pour cela que nous appelons ces diagrammes Morphodromes, selon une suggestion de M. R. Weil.

Un morphodrome s'établit de la même manière qu'un diagramme de phase : observation au microscope des cristaux formés dans une solution de degré de dépassement $\beta$ et de concentration en impureté $c_i$ connue.

La figure 1 représente le morphodrome de NaCl en présence de $Fe(CN)_6^{3-}$ avec, en abscisse, la concentration de ces ions en grammes par litre. On voit que les principaux changements de faciès ont lieu dans un domaine de concentration assez réduit, compris entre 0,3 et 2,5 g/l. Par rapport aux morphodromes de NaCl en présence de $CdCl_2$, urée, etc., établis précédemment [(3), (4)], celui-ci se révèle bien plus riche en ce sens que le passage entre le domaine de la forme du cube {100} à l'octaèdre {111} ne se fait pas brusquement, mais par l'intermédiaire d'un domaine de cube pyramidé {120} bordant celui de {100} et d'un domaine de dodécaèdre

rhomboïdal {110} bordant le domaine {111}. A $\beta$ constant le passage de la forme du cube à l'octaèdre se fait graduellement, toute facette (100) disparaissant dès que la ligne {111} est dépassée. La méthode d'étude de ce morphodrome ne nous a pas permis d'aborder la partie du diagramme

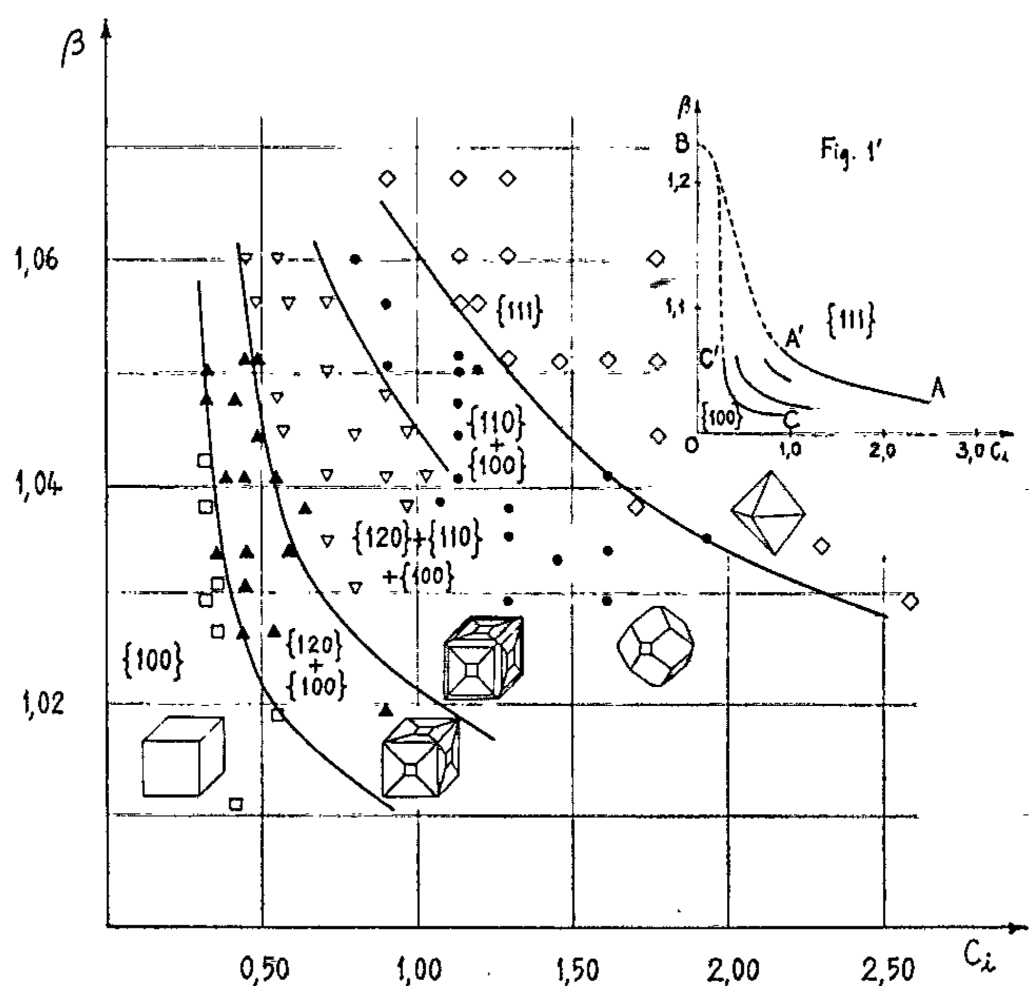



Fig. 1. — Morphodrome de NaCl en présence de $Fe(CN)_6^{3-}$.

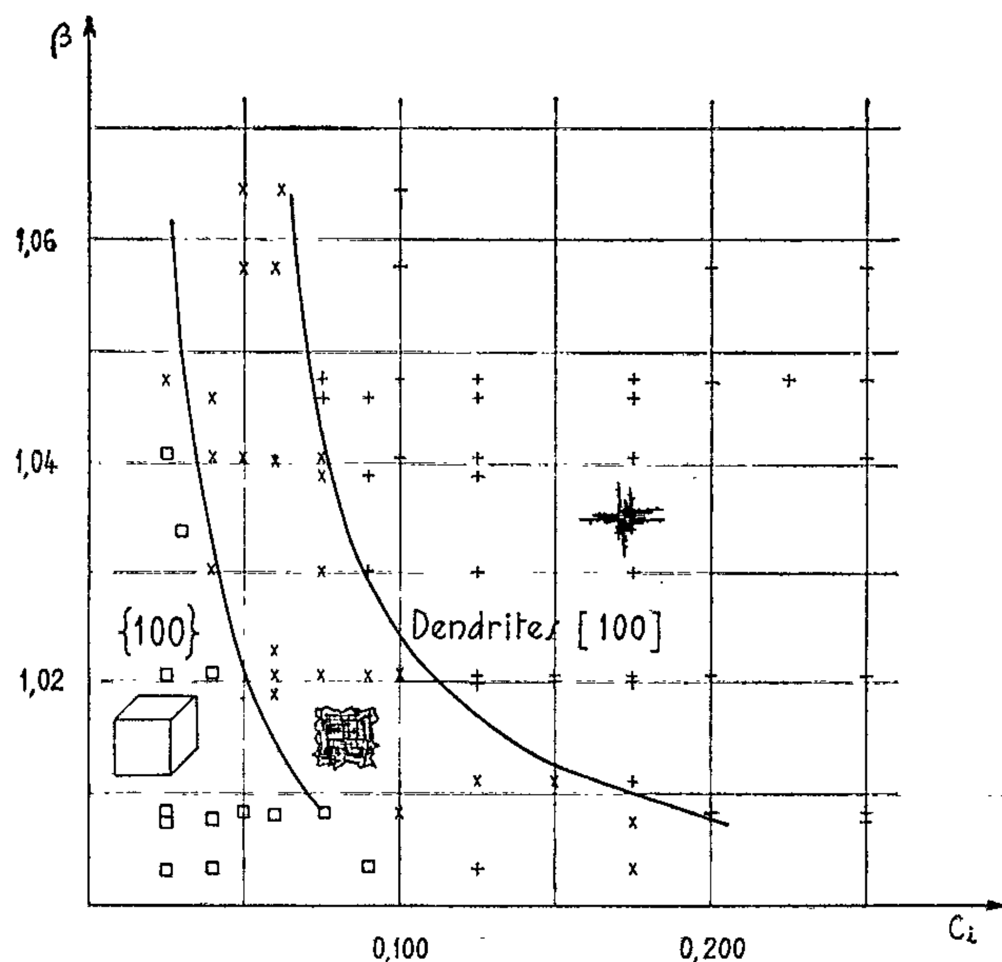



Fig. 2. — Morphodrome de NaCl en présence de $Fe(CN)_6^{4-}$.

supérieur à $\beta = 1,07$ et nous ne pouvons pour le moment que faire quelques hypothèses sur son allure en dehors du domaine d'étude.

Nous savons [(3), (4)] que pour $c_i = 0$ et $\beta = 1,23$, NaCl change son faciès selon {100} → {111}; la présence de l'impureté n'est guère néces-

saire pour provoquer ce changement de faciès. Sur la figure auxiliaire 1′ ce point figuratif se trouve en B. Il est fort possible que la ligne de démarcation AA′ de {111} et {110} s'étende suivant AB; par contre, le prolongement de la ligne CC′ ne peut couper l'axe des ordonnées OB car l'on n'observe guère d'autres formes de croissance en milieu pur que le cube et l'octaèdre. La ligne CC′ rejoint donc le prolongement de AA′.

La figure 2 représente le morphodrome de NaCl en présence des ions $Fe(CN)_6^{4-}$; l'action de ces ions se situe à nouveau dans un domaine

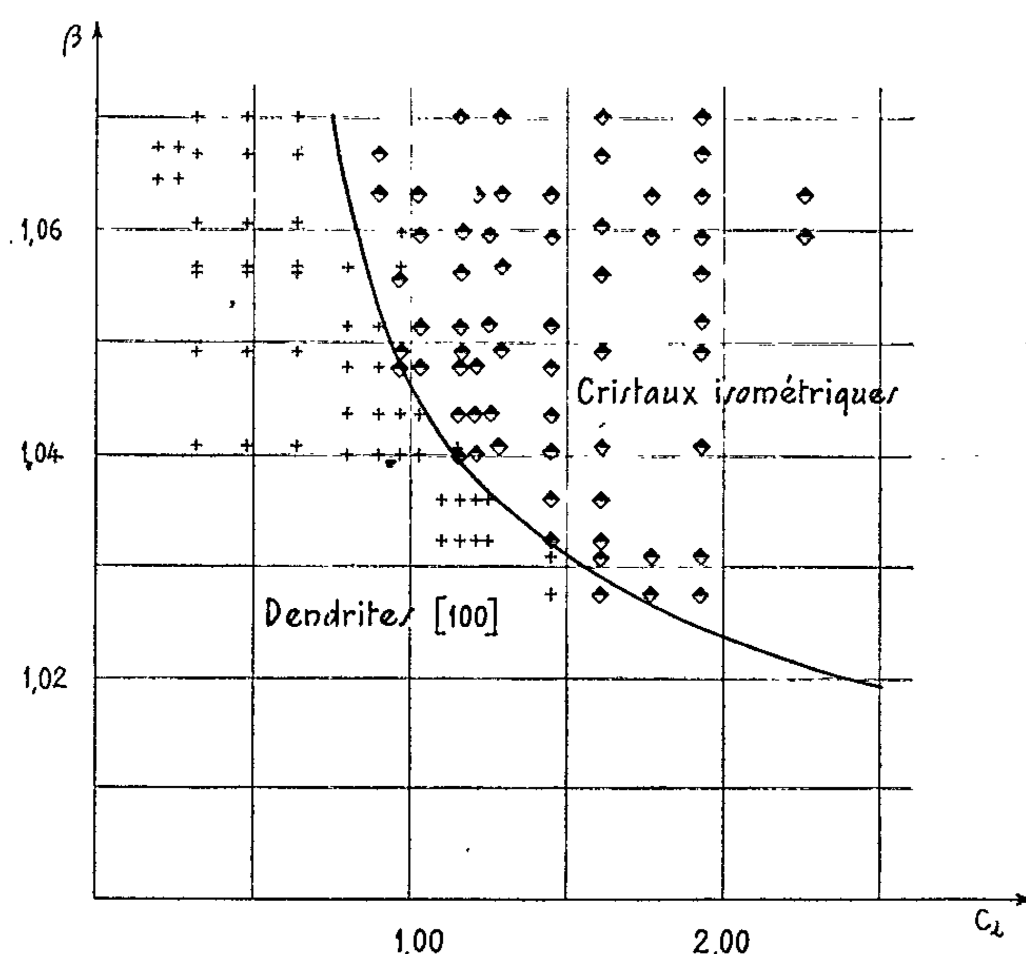



Fig. 3. — Section d'un morphodrome de NaCl en présence de $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Fe(CN)_6^{3-}$.
Section 100 mg/l $Fe(CN)_6^{4-}$.

restreint de concentration $0{,}025 < c_i < 0{,}25$ g/l; ces ions tétravalents semblent être beaucoup plus actifs que les ions ferricyanure. On note deux domaines : celui du cube parfaitement formé et celui des dendrites suivant [100], domaines séparés par une zone intermédiaire dans laquelle on passe insensiblement de la forme isométrique aux dendrites.

Dans la Note précédente [(1), (2)], l'action simultanée des ions ferro- et ferricyanure nous conduisait à la constatation que l'effet de dendrite provoqué par les ions ferrocyanure pouvait être contrecarré par l'addition d'ions ferricyanure et réciproquement. Les résultats d'une étude quantitative de ce phénomène se reportent dans un morphodrome tridimensionnel, les axes de référence orthogonaux portant respectivement la concentration en $Fe(CN)_6^{4-}$, en $Fe(CN)_6^{3-}$ et β. L'établissement d'un tel morphodrome est une tâche laborieuse et nous avons, en premier lieu, étudié une section dans un plan à concentration en ions ferro- constante (100 mg/l). Dans une section (*fig.* 3), nous avons mis, pour le moment, en évidence, deux domaines

l'un contenant des dendrites, l'autre des cristaux isométriques comme {110}, {120}, {111}. La limite entre le domaine des dendrites et celui du cube n'a pas encore été établie. Une autre section plane (*fig.* 4) à β constant (β = 1,04) révèle pour le moment, deux domaines, séparés par une droite, contenant respectivement des dendrites et des cristaux isométriques. Un troisième domaine doit exister, voisin de l'origine, mais que nous n'avons

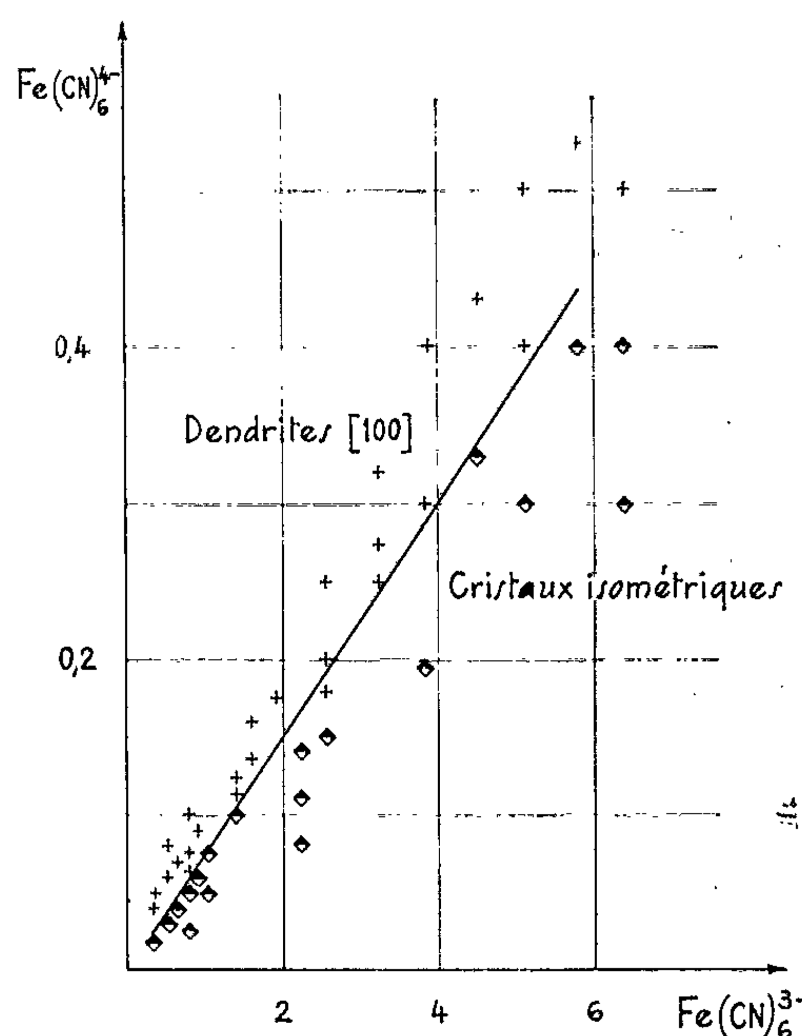



Fig. 4. — Section à β = 1,04 du morphodrome de NaCl et des ions $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Fe(CN)_6^{3-}$.

pas encore délimité. La pente de la droite nous indique que pour s'opposer aux ions ferrocyanure les ions ferricyanure doivent être à une concentration douze fois supérieure. Nous comptons compléter ce morphodrome tridimensionnel.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) R. Boistelle, R. Kern et R. Weiss, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1829.

(2) R. Boistelle, R. Gindt, R. Kern, R. Weiss et P. Charruit, *Bull. Soc. Lorraine des Sciences*, 3, 1962, p. 1-8.

(3) R. Kern et M. Tillman, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 942.

(4) R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 76, 1953, p. 325 et 391.

(*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *Granitisation viséenne au Nord-Est du Massif Central.* Note (*) de MM. **Jacques Despois, Henri Sanselme** et **Yves Vialette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

H. G. Carrat et F. Weber ont décrit en 1958 (1) un nouveau type de granite dans le Morvan, et ont démontré sa position intercalaire entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur. Ce granite, dit « de Gien-sur-Cure » (4 km au Sud du lac des Settons) a été pris par Y. Vialette (2) comme argument géochronologique pour dater la limite entre ces deux étages.

Dès 1887, Auguste Michel-Lévy (3) avait individualisé cette roche sous le nom de « granulite à micas noirs », mais Albert Michel-Lévy n'avait pas maintenu cette distinction, ni en 1908 (4), ni en 1937 (5).

Nous désirons montrer que le « granite de Gien-sur-Cure » ne correspond pas à une entité lithologique cartographiable, mais qu'il apparaît seulement comme un produit d'exomorphisme du granite des Settons.

L'observation pétrographique montre qu'aux rares affleurements où le faciès granitique franc a pu être individualisé, subsistent toujours certains caractères spécifiques des tufs originaux (tufs de trachy-andésite du Viséen inférieur) : feldspaths basiques souvent brisés, septa phylliteux à contours diffus, particularités de composition chimique (richesse en calcium, pauvreté relative en silice). Les faciès grenus sont l'exception, tandis que les microdiorites et les microgranites à intercalations schisteuses et tuffacées sont communément observées (carrière des Blandins, 2 km au Sud d'Arleuf). A. Michel-Lévy (4) a employé pour décrire ce type de formations le terme de « granite schisteux ».

Sur le terrain, des observations récentes (6) ont mis en évidence le passage continu du « granite de Gien-sur-Cure » aux tufs de trachy-andésite du Viséen inférieur, en particulier le long de la route de Sermages à Saint-Léger-du-Fougeret. Cette observation avait déjà été faite en d'autres points par Albert Michel-Lévy (4) : « le contour en dents de scie engrenées qui limite... les tufs et la granulite à mica noir montre nettement combien grande était la difficulté de distinguer ces deux formations qui passe en toutes proportions de l'une dans l'autre ».

La cartographie montre que les faciès granitisés du Viséen s'associent toujours au microgranite de couverture qui entoure d'une auréole continue le massif granitique des Settons. Le même microgranite, dans la région qui s'étend de Moulins-Engilbert à Lucenay-l'Évêque sur plus de 40 km de long et 12 km de large, est intimement mélangé au Viséen, jusqu'à l'échelle de l'affleurement. La présence de microgranite dans le Viséen est elle-même nécessaire pour que puissent s'observer les faciès granitoïdes.

Enfin, les mesures géochronologiques sur le faciès granitoïde ainsi que sur les granites des Settons et de Château-Chinon, confirment les obser-

vations précédentes. Les analyses ont été effectuées sur les biotites par la méthode au strontium-rubidium suivant la technique décrite par Y. Vialette ([2]). Le dosage du rubidium et du strontium a été effectué par dilution isotopique, et avec un spectromètre de masse Metropolitan Vickers M. S. 2 S.

Les constantes analytiques utilisées dans les calculs sont les suivantes : $^{87}$Rb, 27,85 %; $^{87}$Sr, 7,02 %; $\lambda = 1,47.10^{-11}$ an$^{-1}$.

Les teneurs sont données en microgrammes au gramme de biotite. Les âges sont exprimés en millions d'années. Les attaques chimiques successives sont numérotées (1), (2), .... Dans la colonne 5 est reporté le pourcentage de $^{87}$Sr radiogénique dans le strontium 87 total.

| (1) Att. chim. | (2) Rb. | (3) Sr prim. | (4) Sr rad. | (5) $^{87}$Sr (%). | (6) Ages. |
|---|---|---|---|---|---|
| Granite de Gien-sur-Cure (DS 684). *Carrière face à l'entrée de l'usine « le Morvan » sur la route de Château-Chinon, à Arleuf (Nièvre)* (60 Y. V. 68). | | | | | |
| 1. | 274 | 21 | 0,371 | 20 | 326-319 |
| | 279 | 22 | 0,576 | | 330-324 |
| 2. | 265 | 21 | 0,380 | | 345-342 |
| | 267 | 19 | 0,368 | | 334-331 |
| Granite des Settons (DS 451). *Lac des Settons (Sur* D. 195) (C. E. A., MC 17). | | | | | |
| 1. | 424 | 23 | 0,589 | 27 | 335-330 |
| | 429 | 23 | 0,579 | | 328-324 |
| 2. | 422 | 23 | 0,581 | | 331-326 |
| | 428 | 23 | 0,579 | | 329-325 |
| Granite de Château-Chinon (DS 450). *Sur* D. 291 *Dommartin-Blismes, carrière à la sortie de Dommartin (Huis Jacques)* (C. E. A., MC 15). | | | | | |
| 1. | 130 | 29 | 0,152 | 7 | 282-296 |
| | 123 | 28 | 0,158 | | 293-308 |
| 2. | 122 | 28 | 0,148 | | 292-307 |
| | 116 | 29 | 0,152 | | 300-315 |

Deux mesures ont déjà été publiées ([2]); Granite de Gien-sur-Cure prélevé à Gien DS 154 : 334 ± 7 M. A. et granite de Luzy : DS 180 : 303 ± 10 M. A.

Les résultats sont donc les suivants, en millions d'années :

| | |
|---|---|
| Granite de Gien-sur-Cure........... | 334 ± 7 M. A. et 332 ± 8 M. A. |
| » des Settons................ | 328 ± 4 » |
| » de Château-Chinon......... | 300 ± 10 » |
| » de Luzy.................. | 303 ± 10 » |

Les deux premières roches sont donc du même âge et antérieures au granite de Chateau-Chinon. Ce dernier, à la limite Westphalien-Stéphanien, de même âge et de même gisement que celui de Luzy, présente d'ailleurs

des enclaves de « granite de Gien-sur-Cure », dont une a été signalée par H. G. Carrat et F. Weber (1).

Ainsi, comme l'ont indiqué ces auteurs, il existe bien une granitisation viséenne dans le Morvan. Mais cette granitisation a pour noyau le batholite des Settons. Le complexe de Gien-sur-Cure ne correspond en fait qu'à un produit d'exomorphisme de ce granite dans les séries préexistantes du Viséen inférieur.

Un phénomène semblable existe en de nombreux points du Nord-Est du Massif Central.

Dans le Charollais, des observations récentes (6) montrent, à Bois-Clair, au-dessus du tunnel de la ligne de chemin de fer de Mâcon à Cluny, que des tufs viséens se chargent progressivement en feldspaths et micas, jusqu'à donner un faciès très voisin de celui de Gien-sur-Cure. Là aussi, on se trouve dans les mêmes conditions géologiques, c'est-à-dire dans un complexe microgranitique au travers duquel affleure le batholite de Tramayes.

Dans la montagne bourbonnaise, la même disposition existe autour du massif de la Guillermie, dont l'âge est un peu plus ancien que celui du granite des Settons ($338 \pm 6$ M. A.). Ce granite pénètre, par l'intermédiaire d'une auréole microgranitique, les formations viséennes du bassin de Ferrières. Plus à l'Est, dans la région de Saint-Germain-Laval, s'observent des séries analogues.

Une étude est en cours pour tenter, dans l'ensemble du Nord-Est du Massif Central, une synthèse des observations faites depuis 1946 par le Commissariat à l'Énergie atomique. Elle s'appuiera sur les mesures d'âge faites au Laboratoire de Géologie de l'Université de Clermont et parviendra peut-être à préciser les phénomènes de granitisation des terrains primaires de cette vaste région.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) H. G. Carrat et F. Weber, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 963.

(2) Y. Vialette, *Ann. Fac. Sc. Clermont*, no 6 (Géol.-Minéral.), fasc. 6, 1962, 88 pages.

(3) Aug. Michel-Lévy, *Carte géologique détaillée. Feuille de Château-Chinon*, 1re éd., Notice, 1887.

(4) Alb. Michel-Lévy, *Les terrains primaires du Morvan et de la Loire*, Librairie Polytechnique Béranger, Paris, 1908, 288 pages.

(5) Alb. Michel-Lévy, *Carte géologique détaillée. Feuille de Château-Chinon*, 2e éd., Notice, 1937.

(6) Commissariat à l'Énergie atomique (1946-1962). Département des Recherches et Prospections minières. Travaux inédits de la Division du Forez.

(*Commissariat à l'Énergie atomique*
et *Laboratoire de Géologie et Minéralogie*
*de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *La phase « normande » et la phase « angevine » de l'orogenèse cadomienne.* Note (*) de M. CLAUDE KLEIN, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude du contact entre les terrains briovériens et les terrains cambro-ordoviciens a permis de reconnaître à la discordance infra-paléozoïque une extension considérable (9). Les effets de l'orogenèse cadomienne n'ont donc pas été limités, comme on le pensait, à certaines parties de la France de l'Ouest [la Normandie, le Maine et la Bretagne méridionale (1c), p. 6] : ils paraissent avoir intéressé l'ensemble du massif armoricain.

De nombreux auteurs ont, d'autre part, interprété certains poudingues briovériens — le poudingue de Granville en particulier — comme le signe « d'oscillations du sol » ou de « mouvements précurseurs », plus anciens que les plissements cadomiens proprement dits : ainsi Ch. Barrois [(1a), p. 282; (1b), p. 157], F. Kerforne (8), L. Bertrand [(2), p. 119], A. Bigot [(3a), p. 17; (3b), p. 13]. M. Graindor a, plus nettement, émis l'hypothèse de deux phases orogéniques distinctes en Normandie : l'une aurait précédé le dépôt des poudingues — dont l'origine glaciaire (tillite) est aujourd'hui reconnue —, l'autre serait postérieure à la mise en place du Briovérien supérieur [(6), p. 160 et 112-113]. L'identification par M^lle Roblot d'une discordance infratillitique, à Quibou, vient de confirmer le bien-fondé de ce point de vue (10).

Il importe, dès lors, de définir l'importance paléogéographique de chacune des deux phases de plissement admises en Normandie et de préciser leurs rapports tectoniques. L'analyse du bilan directionnel du Briovérien est de nature à suggérer une réponse à ces questions.

1. AU LONG DES MARGES ORIENTALES DU MASSIF ARMORICAIN. — *a. En Normandie.* — Les nombreuses mesures effectuées dans cette province, depuis près d'un siècle et demi, ont montré que les strates briovériennes obéissaient à une direction voisine de Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est. Dans le détail, les écarts par rapport à cette direction sont fréquents et parfois assez considérables mais l'orientation privilégiée se retrouve, nettement affirmée, dans le tracé des bandes de phtanites du Briovérien moyen.

*b. En bordure Sud du bassin de Laval et en Anjou*, ce sont les directions comprises entre N 100 et N 110-115° E qui l'emportent, tant entre la Guerche-de-Bretagne et Château-Gontier qu'entre Châteaubriant et le Lion d'Angers. Les affleurements du poudingue de Gourin (et certains filons-couches de dolérite ou d'orthophyre, dans la région du Lion) s'ordonnent eux-mêmes suivant ces directions.

*c. Dans le Maine et en Normandie méridionale*, les directions « normande » et « angevine » paraissent se recouper : Ed. Blavier en faisait la remarque

dès 1840 [(4), p. 33-34] et la carte hors-texte qui accompagne la thèse de M. Graindor illustre clairement le phénomène [*voir* aussi (6), p. 150, *fig.* 38]. Toutefois la direction Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est demeure prépondérante : les affleurements du poudingue de Pont-Landry au Nord des Coëvrons, ceux du poudingue de Courmenant au Sud, en témoignent.

2. En Bretagne centrale. — *a. Au Nord d'une ligne tirée de Ploërmel à Vitré,* la direction des schistes de Rennes varie de WE à N 75-80° E; la direction N 75-80° E tend à prévaloir au Nord de l'axe Rennes-Néant; de part et d'autre de la ria de la Rance le Briovérien est même orienté franchement Sud-Ouest - Nord-Est.

*b. au Sud de la ligne Ploërmel-Vitré* par contre, les très nombreux affleurements du poudingue de Gourin se disposent suivant une direction allant de WE à N 100° E.

*c. à l'Est, au Sud-Est et au Sud de Rennes* — notamment à l'intérieur du triangle Rennes-Vitré-Janzé — les terrains briovériens obéissent à deux directions qui se recoupent sous un angle d'une vingtaine de degrés (N 80° E et N 100° E).

3. En Bretagne finistérienne enfin, la direction des « schistes de Douarnenez » et celle des lentilles du poudingue de Gourin — bien développées au Sud de la Montagne Noire — oscillent autour de N 80° E, tandis qu'en Cornouaille littorale et de part et d'autre des Landes de Lanvaux la direction N 100° E s'impose à nouveau.

Ces observations nous paraissent légitimer l'hypothèse suivante :

— la phase orogénique du Briovérien moyen aurait intéressé toute la partie Nord du massif armoricain et la direction Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est, si admirablement matérialisée par les bandes de phtanites de la région de Coutances, lui serait imputable : *c'est la phase « normande » de l'orogenèse cadomienne*;

— la phase orogénique du Briovérien supérieur se serait manifestée, non seulement dans le domaine précédent où elle est responsable du plissement des terrains de l'étage de la Laize, mais encore dans les contrées plus méridionales où la sédimentation briovérienne ne semble pas avoir été interrompue par la phase normande. C'est naturellement dans les parties demeurées mécaniquement vierges de ce domaine que les directions nouvelles (N 100 à N 110-115° E) se sont affirmées le plus aisément : aussi parlerons-nous de la *phase « angevine » de l'orogenèse cadomienne.* Les granites du bocage normano-manceau et le granite de Lanvaux se seraient mis en place au cours de cette phase [(5), (7)];

— dans les régions comprises entre le domaine plissé lors de la phase normande et le domaine qui paraît n'avoir été intéressé que par la seule phase angevine, les effets de l'une et l'autre phases se sont superposés. Tantôt les axes tectoniques anciens ont été « réactivés » au cours de la phase angevine : dans ce cas, les terrains du Briovérien supérieur — même lorsqu'ils sont stratigraphiquement discordants sur les terrains du Brio-

vérien inférieur et moyen — ont pris l'orientation générale de ces derniers (en Normandie occidentale par exemple). Tantôt les directions nouvelles ont réussi à s'exprimer malgré le rejet des directions héritées de la phase normande : telle serait l'origine des recoupements observés en Normandie méridionale, dans le Maine et dans la région de Rennes, etc.

CONCLUSION. — Ch. Barrois imputait les traits majeurs de l'orographie armoricaine aux mouvements hercyniens [(10), p. 89]. Sans mettre en cause l'intérêt exceptionnel de ce cycle orogénique il y a cependant lieu de croire que certaines lignes directrices du socle et certaines particularités de sa structure tectonique — le « synclinorium médian » pour n'en citer qu'une — sont héritées d'un passé beaucoup plus lointain.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) CH. BARROIS : *a. Ann. Soc. géol. Nord*, 11, 1883-1884, p. 87-91 et 278-285; *b. Ibid.*, 12, 1884-1885, p. 154-157; *c. Ibid.*, 16, 1888-1889, p. 1-11.

(2) L. BERTRAND, *Les anciennes mers de France...*, Paris, 1921.

(3) A. BIGOT : *a. Livret-Guide de la Réunion extraordinaire de la Société géologique de France*, 1929; *b. La basse Normandie*, Caen, 1942.

(4) ED. BLAVIER, *Études géologiques sur le département de l'Orne*, *Le Mans*, 1840; *Ann. de l'Orne*, 1842.

(5) L. CHAURIS, L. DANGEARD, M. J. GRAINDOR et A. F. DE LAPPARENT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 77.

(6) M. J. GRAINDOR, *Thèse*, Paris, 1957.

(7) M. J. GRAINDOR et G. J. WASSERBURG, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3875.

(8) F. KERFORNE, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 484.

(9) CL. KLEIN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 768-778.

(10) M. M. ROBLOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3720.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Note préliminaire sur les dragages effectués entre la côte de Saint-Briac à Cancale (Ille-et-Vilaine) et le plateau des Minquiers.* Note (*) de M. **Francis Ruellan** et Mlle **Andrée Dagorne**, présentée par M. André Gougenheim.

Cet ensemble de dragages a été effectué dans la première quinzaine d'octobre 1962 par le bâtiment de recherches côtières atlantiques, le *Kornog* [1].

La zone à couvrir de dragages occupe une surface d'environ 450 km² répartis entre les méridiens 1°52′ et 2°10′W; la limite Nord passe grossièrement par les bouées qui jalonnent le Sud du plateau des Minquiers; la limite Sud est constituée par le littoral entre Saint-Briac et Cancale; dans cette campagne de dragages, nous avons décidé de ne pas draguer au Sud d'une ligne passant par l'île de Cézembre et la Pierre de Herpin, laissant ainsi tout le littoral et une partir de la zone prélittorale; cette dernière zone est en effet plus facile à étudier en raison de nombreux « îlots rocheux » et « basses », avec le *Cormoran* [2].

En fait sur cette surface ainsi délimitée nous n'avons couvert de dragages que 270 km². En effet, les intempéries — tempête et brume — ne nous permirent de travailler correctement que pendant 9 jours; aussi avons-nous dû laisser une zone d'environ 3 milles nautiques de large sur 15 de long, orientée sensiblement Nord-Ouest - Sud-Est; cette bande occupe une surface d'environ 170 km², et sera couverte à l'occasion d'une autre mission du *Kornog* au mois d'avril 1963.

N'ayant prospecté que le large, nous n'avons utilisé, pour la détermination du « point » que le navigateur-récepteur Decca.

En naviguant dans les chenaux Decca verts, orientés sensiblement Nord-Ouest - Sud-Est, nous avons obtenu une série de lignes orientées Nord-Ouest - Sud-Est, espacées d'un demi-mille nautique, à profil connu et à peu près perpendiculaires aux grandes lignes structurales de la partie émergée (orientées Nord-Est - Sud-Ouest) de plus en plus métamorphiques lorsqu'on approche du massif de Saint-Malo. Celui-ci constitue une sorte de crête anticlinale à prédominance de migmatite [3], enveloppée au Nord et au Sud par des micaschistes et des gneiss granulitiques, injectés de filons de dolérite orientés le plus souvent Nord-Sud. Aussi le profil du fond est-il très irrégulier, accidenté de chicots et de pointements rocheux (échograph Atlas).

Tous ces dragages ont été faits avec la drague Rallier du Baty. Cette drague traîne sur le fond pendant 2 mn environ, 60 à 100 m, ce qui peut accentuer l'hétérogénéité du fond, mais donne une idée de la zone où est fait le dragage.

La drague ponctuelle serait plus exacte mais en raison de l'imprécision du « point » fait à l'aide du Decca, nous pensons que la drague Rallier est convenable. Peu de dragages sont improductifs : 4 sur 291 coups de drague ([4]).

Dans toute la zone prospectée, les *profondeurs* sont relativement faibles. Les plus grandes profondeurs enregistrées sont de l'ordre de 32 à 33 m et les plus faibles de 14 à 15 m; ces valeurs sont données par rapport au zéro des plus basses mers. Aussi, compte tenu des hauteurs d'eau maximales atteintes en vive-eau, nous n'avons que très rarement dépassé les 40 m de hauteur d'eau. Ces faibles profondeurs expliquent que nous ayons pu lancer la drague à intervalle de temps à peu près constamment égal à 7 ou 8 mn.

D'après les premières constatations, il apparaît que la *sédimentologie* de cette zone sous-marine n'est pas régulière. L'idée, longtemps admise, que les matériaux détritiques se répartissaient en projection sur un plan horizontal par ordre de taille décroissante : les plus grossiers près du littoral et les plus fins vers le large, n'est absolument pas valable ici.

En effet, il convient de noter d'abord que la sédimentation dans cette zone est très grossière, et rappelle par certains côtés, celle des abords du cap Fréhel ([5]). En extrapolant — avec réserves — on peut peut-être penser qu'entre les accumulations de la baie de Saint-Brieuc et de la baie du Mont Saint-Michel, la zone du large est relativement plus grossière. Cailloutis, graviers, sables grossiers sont les classes les plus représentées. Peu de vase a été notée.

Un premier examen de la nature des fonds semble indiquer une augmentation de calibre de part et d'autre d'une zone médiane, au fur et à mesure qu'on approche des Minquiers au Nord, des rochers jalonnés par Cézembre et le Herpin, au Sud.

— Les échantillons à galets forment un certain nombre de taches isolées au Nord et au Sud de la zone.

— L'association galets-graviers occupe une place assez importante au Nord et à l'Ouest de la région.

— Les associations galets-graviers-sable grossier et galets-cailloutis-sable grossier occupent la plus grande surface.

— Quant à la vase, elle se présente souvent en lentilles associées aux autres phases, ou bien elle remplit les valves de Lamellibranches morts (notamment les valves de *Venus verrucosa Pectunculus glycymeris* et *Tapes rhomboïdes*. Les échantillons où la présence de vase est signalée sont situés à peu près à mi-distance des zones de roches.

Rarement une classe granulométrique est seule représentée. Cela est cependant arrivé pour certains coups de drague où seuls des galets très habités (trois fois on a dragué du sable pur, quatre fois du sable vaseux), furent ramenés. Ces échantillons, outre leur médiane très élevée, montrent une *grande hétérométrie* ; en effet, trois phases sont assez souvent associées

et parfois même les quatre sont représentées : galets, graviers, sable et vase.

— *Les galets*, lorsqu'il n'y a qu'eux, sont souvent de nature pétrographique variée, masquée le plus souvent par la faune qui s'y trouve fixée : Spongiaires, Bryozaires, Ascidies. Les galets de roches éruptives ou bien métamorphiques sont assez nombreux et relativement bien façonnés. On trouve également des grès et arkoses du type de Fréhel. Associés à ces formes massives, nous avons eu des esquilles schisteuses très aplaties et aux angles beaucoup moins émoussés. Ces esquilles sont fréquentes lorsque l'hétérométrie est grande et sont semblables à celles qu'on trouve dans les coulées de solifuxion.

Nous n'avons pas trouvé de calcaire ou de silex dans les plus grandes tailles de galets; peut-être un examen plus attentif des petits galets en révèlera-t-il la présence ?

— *Les graviers*, très fréquents semblent émoussés, très souvent leur nature est masquée par la présence d'un encroûtement, de *Lithophyllum* par exemple.

— *Les sables*, enfin, comportent toujours un assez grand nombre de coquilles de Mollusques entières ou brisées.

La richesse de la faune fixée sur les galets et graviers fait penser qu'ils sont peu déplacés, mais l'abondance de ce matériel grossier en surface suggère qu'un effet de déflation est produit par les courants de marée (2,5 à 4 nœuds en vive-eau, en surface). C'est sans doute ce matériel enlevé qui s'est déposé dans les « retours » situés à l'abri du Grouin, dans la baie du Mont-Saint-Michel.

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) Navire de recherches du C. N. R. S. dont l'exploitation est dirigée par M. le Professeur Guilcher.

([2]) De moindre calaison que le *Kornog*, le *Cormoran* a été affecté par le C. N. R. S. à la Section de Géomorphologie littorale et prélittorale de Dinard, du Laboratoire de Géomorphologie de l'École Pratique des Hautes Études.

([3]) J. Cogne, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 139; M. J. Graindor, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3729.

([4]) Tous ces points de dragages ont été reportés sur le fond de la carte marine à 1/45 000. L'étude détaillée des sédiments sera un des éléments de la Carte géomorphologique du Golfe normand-breton à 1/10 000.

([5]) Fr. Ruellan et Y. Beigbeder, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1566.

(*Laboratoire de Géomorphologie de l'École pratique des Hautes Études, Section de Géomorphologie littorale et prélittorale, 15, boulevard de la Mer, Dinard, Ille-et-Vilaine.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur un nouveau type de Silicoflagellidé fossile,* Deflandryocha *nov. gen., à cornes radiales spatulées.* Note (*) de M. **Lazar Jerković**, présentée par M. Jean Piveteau.

Un caractère jusqu'ici inconnu dans le squelette des Silicoflagellidés, la transformation en spatule des deux cornes radiales axiales, coïncide, dans ce nouveau genre miocène, avec une nette tendance à l'allongement du squelette. Les très nombreuses et instructives variations observées dans une population en pleine explosion biologique compliquent beaucoup le problème de leur classification, les frontières intraspécifiques restant fatalement peu précises.

Au cours de mes recherches sur les diatomites du Miocène supérieur des environs de Zagreb (Yougoslavie), non encore étudiées jusqu'à présent, j'ai découvert dans un niveau de la localité Sveta Nedelja, un matériel remarquablement riche en Silicoflagellidés, où abondent les représentants d'un type très différent de tout ce qui a été décrit jusqu'ici. Je crée pour lui le genre *Deflandryocha* (¹).

La diatomite de Sveta Nedelja, outre les Silicoflagellidés, contient d'autres microfossiles siliceux (Archæomonadacées, Ébriédiens, Spicules de Spongiaires) ainsi qu'un riche nannoplancton calcaire (Coccolithophoridés). L'âge de cette diatomite, présentement encore discuté, semble se situer à la limite entre le Tortonien et le Sarmatien. Parmi les échantillons recueillis à des niveaux différents, un seul, jusqu'à présent, montre de nombreux squelettes de *Deflandryocha.*

Ceux-ci sont essentiellement caractérisés par leurs cornes radiales axiales transformées en spatules ou palettes creuses. Cette transformation semble ne pas affecter, en général, les cornes radiales latérales qui tendent simplement à régresser pour disparaître complètement dans les squelettes que je considère comme les plus évolués.

*De telles structures en spatules creuses étaient jusqu'ici inconnues chez les Silicoflagellidés :* tout au plus peut-on évoquer une ressemblance avec les pôles tronqués de certains *Naviculopsis navicula* (Ehr.), qui ne sont d'ailleurs pas creux, mais pleins [Deflandre (²), *fig.* 241-243].

Dans la riche population de *Deflandryocha*, les squelettes spatulés se présentent sous des aspects si extraordinairement variés, qu'il semble tout d'abord impossible de les classer dans des espèces bien définies. Le problème de l'espèce, chez les Silicoflagellidés fossiles, est d'ailleurs aussi complexe que celui des coupures génériques auquel G. Deflandre a consacré plusieurs pages [(²), p. 42-45]. Plusieurs des tendances évolutives distinguées par cet auteur (*loc. cit.* p. 23) apparaissent avec une évidence particulière dans les squelettes de *Deflandryocha :* tendance de 3ᵉ ordre, relatives à l'apparition de la structure spatulée, à la régression et à la disparition des épines de soutien; tendances de 2ᵉ ordre liées à la genèse du type allongé, avec variations et simplification de l'appareil apical,

et disparition des cornes radiales latérales; tendance de premier ordre concernant la disparition totale de l'appareil apical engendrant les formes mésocénoïdes (*fig.* 8). D'autres variations intéressantes, en partie inconnues encore, ont été aussi décelées : apparition de rostres simples ou doubles (forma *rostrigera*, *fig.* 5 et 10), torsion des spatules (forma *torta*, *fig.* 7)

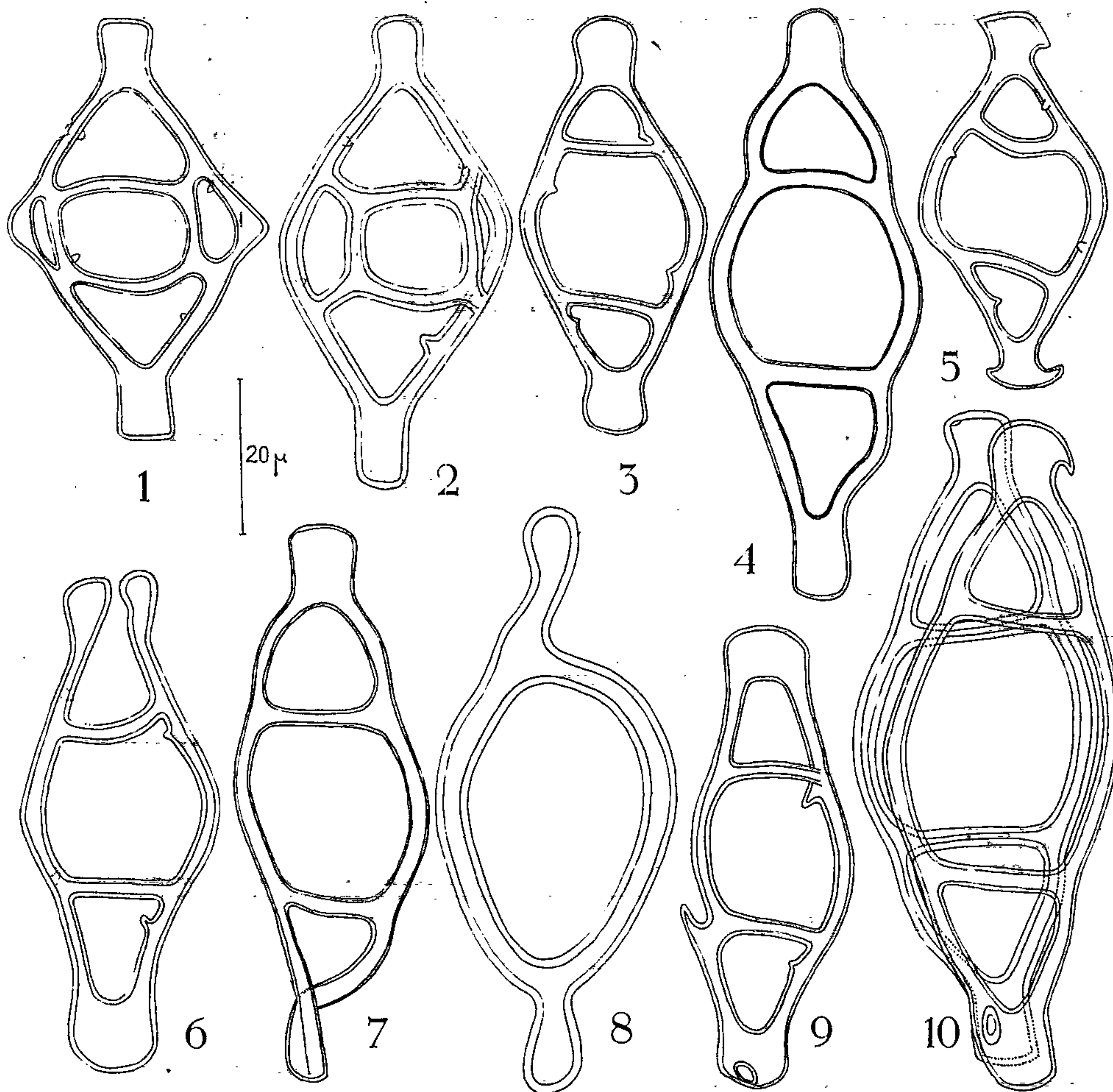



Fig. 1 à 10. — Silicoflagellidés miocènes de Sveta Nedelja, Yougoslavie.

1, *Deflandryocha spathulata* n. g. n. sp.; 2, *D. naviculoidea* n. sp.; 3, *D. intercalaris* n. sp.; 4, *D. cymbiformis* n. sp. (1 à 4 : holotypes); 5. *D. intercalaris* fa *rostrigera* n. f.; 6, *D. intercalaris* fa *furcata* n. f.; 7. *D. cymbiformis* fa *torta* n. f.; 8, *D.* cf. *cymbiformis* fa *mesosenoidea*; 9. *D. intercalaris*, retour atavique; 10, *D. cymbiformis*, squelette double (dont un, fa *rostrigera*). (G × 900 env.)

ou d'une partie du squelette, nombreux cas de squelettes anormaux, fourchus (forma *furcata*, *fig.* 6), ou évoquant des retours ataviques (*fig.* 9).

Toutes ces diverses marques d'une étonnante plasticité dans la structure des squelettes seront étudiées dans un Mémoire en préparation.

Je me limiterai, dans cette Note préliminaire, à la présentation d'un premier classement qui permet, sans entrer dans des détails, de comprendre la phylogenèse des divers types aboutissant au plus évolué : *Deflandryocha cymbiformis* n. sp.

Il est évident que le géniteur de la lignée des *Deflandryocha* appartenait au type *Dictyocha crux* Ehr. au sens large, et probablement à une espèce assez analogue à *D. schauinslandii* Lemm. L'allure générale de ce type se retrouve chez *Deflandryocha spathulata* n. sp. (*fig.* 1). La disparition des cornes radiales latérales (l'anneau basal devenant naviculaire) avec conservation totale ou partielle de l'appareil apical caractérisent *Deflandryocha naviculoidea* n. sp. (*fig.* 2). Dans un stade ultérieur, *Deflandryocha intercalaris* n. sp. (*fig.* 3), l'appareil apical est définitivement réduit à deux baguettes transversales, les épines de soutien étant souvent conservées. Enfin, le type ultime, *Deflandryocha cymbiformis* n. sp. (*fig.* 4), dépourvu d'épines de soutien, très allongé et de taille nettement supérieure, prend une allure bien particulière par les rétrécissements plus ou moins marqués de l'anneau basal en face des baguettes transversales.

Entre cette espèce, si évoluée, et *D. spathula*, encore proche du *Dictyocha* cf. *crux*, géniteur supposé, la différence est énorme et la confusion impossible. *Mais des intermédiaires existent tout au long de la lignée.* Une étude statistique en sera présentée ultérieurement : il est très probable, cependant, que les frontières entre les quatre espèces resteront très difficiles à préciser.

Ce rassemblement, à Sveta Nedelja, d'une population exubérante et si riche en variations correspond au phénomène que Deflandre a qualifié de « *pleine explosion biologique*, par opposition à des populations aussi nombreuses en individus, mais en *équilibre biologique*, ce qui se traduit par l'uniformité des squelettes et la rareté des individus s'écartant du type moyen » (1950, *loc. cit.*, p. 16-17). Un parallèle peut être fait ici avec la population de *Dictyocha fibula* Ehr. étudiée dans le plancton actuel de la baie de San Matias par J. Frenguelli ([3]). Une telle comparaison est susceptible d'apporter des indications paléoécologiques sur les conditions régnant dans la mer tertiaire lors du dépôt de la diatomite de Sveta Nedelja.

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) *Deflandryocha* nov. gen. Squelette siliceux tubulaire; anneau basal à cornes radiales axiales spatulées; appareil apical avec ou sans anneau apical, finalement réduit à deux baguettes transversales. Générotype : *D. cymbiformis* n. sp. Caractères du genre; anneau basal naviculé, un peu rétréci en face des deux baguettes transversales résiduelles (*fig.* 4). Autres espèces : *D. spathulata* n. sp. (*fig.* 1), *D. naviculoidea* n. sp. (*fig.* 2), *D. intercalaris* n. sp. (*fig.* 3).

([2]) *Microscopie*, Paris, 2, 1950, p. 72 et suiv. Extrait, p. 1-82, 243 figures.

([3]) *An. Mus. arg. de cienc. nat.*, 38, 1935, p. 263-381, 14 planches.

(*Institut de Biologie et Faculté des Sciences de Sarajevo, Yougoslavie et Laboratoire de Micropaléontologie de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.*)

PALYNOLOGIE. — *Flores quaternaires au Sahara nord-occidental, d'après l'analyse pollinique de sédiments prélevés à Hassi-Zguilma (Saoura).* Note (*) de Mlle **Françoise Beucher**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'analyse pollinique d'une partie des prélèvements sériés, effectués au Sahara nord-occidental (Saoura), révèle qu'une végétation de caractère tempéré, actuellement disparue du Sahara, s'est développée durant le Quaternaire, lors des cycles sédimentaires mazzérien, saourien et guirien. Une évolution d'un épisode aride vers un épisode humide a été décelée au cours de la sédimentation saourienne, sans doute vers ses débuts.

Environ 20 km en amont de Béni-Abbès, sur la rive droite de l'oued Saoura, une petite vallée fossile dite « chaba » d'Hassi-Zguilma, présente une succession de formations quaternaires, témoignage des cycles sédimentaires définis par H. Alimen et J. Chavaillon dans une chronologie détaillée du Quaternaire du Sahara nord-occidental [1].

*Quaternaire ancien.* — Si l'on ne trouve pas, en ce point, de dépôts du plus ancien cycle sédimentaire (Aïdien), on peut vraisemblablement rattacher au cycle suivant (Mazzérien) la couche travertineuse $T_1$ (*fig.* 1) qui tapisse le fond d'un petit cirque d'érosion creusé dans la dalle pliocène hamadienne (altitude : 500 m).

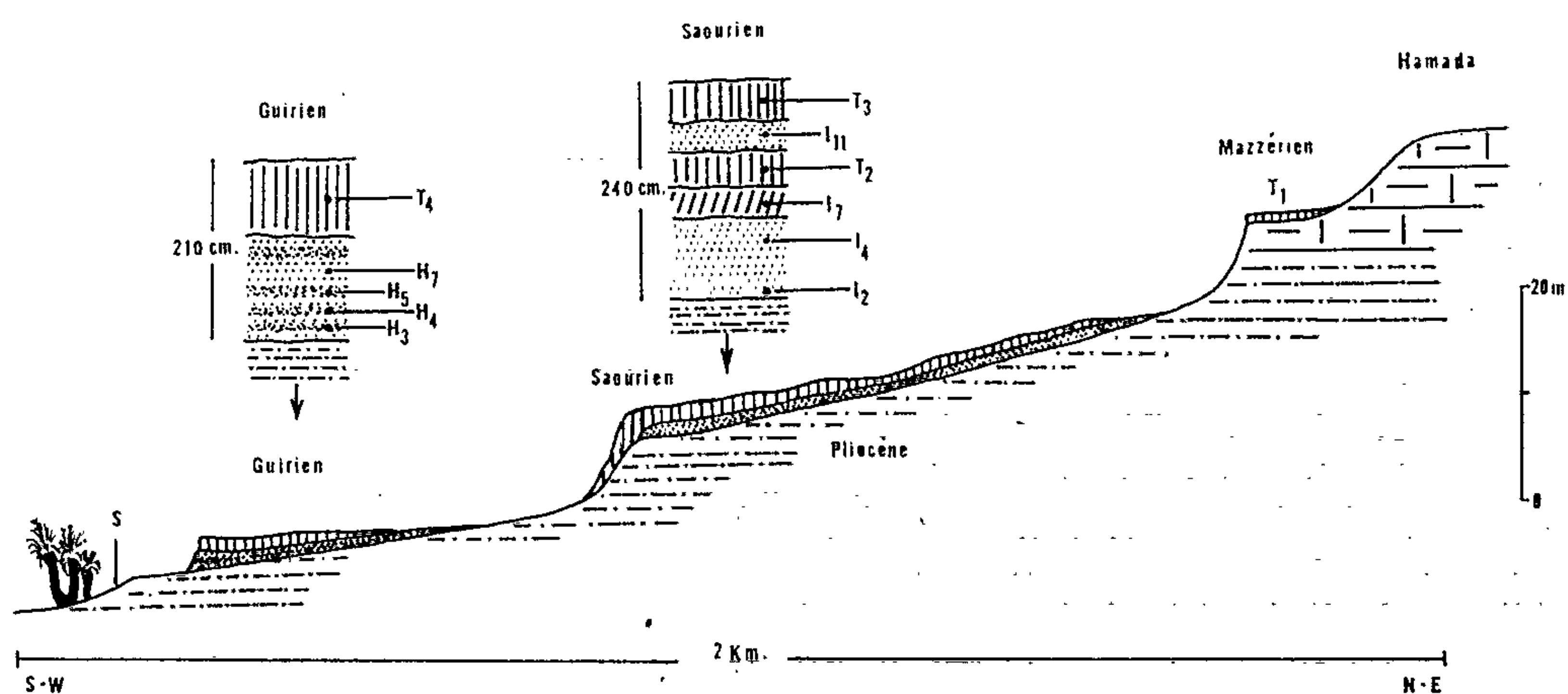



Fig. 1. — Coupe longitudinale schématique de la partie amont du « chaba » d'Hassi Zguilma (S, emplacement actuel de la source).

*Quaternaire moyen.* — Les dépôts du cycle ougartien et du cycle taourirtien sont représentés dans la partie aval du « chaba » et seront analysés ultérieurement quant à leurs pollens.

*Quaternaire récent.* — Le dernier Pluvial (Saourien) débute par des sables lacustres gris clair à *Melanopsis* (prélèvements $I_2$, $I_4$) se chargeant de tiges calcifiées à leur partie supérieure (prélèvement $I_7$). Un travertin $T_2$ leur est superposé, lui-même surmonté d'une nouvelle phase sableuse (sable ocre, prélèvement $I_{11}$). La série se termine par un travertin $T_3$

à la base duquel Mme N. Chavaillon m'a dit avoir trouvé, *in situ*, un éclat de technique levalloisienne qui suggère la simultanéité possible de ce dépôt et d'une industrie atérienne ou post-atérienne. D'ailleurs, l'Atérien a été recueilli ailleurs, vers la base des dépôts saouriens ([2]).

Au dernier cycle sédimentaire (Guirien) correspondent des sables gris à *Melanopsis* (prélèvement $H_7$) traversés par des niveaux de paléosols noirs (prélèvements $H_3$, $H_4$, $H_5$) et couronnés par un travertin $T_4$. L'âge guirien de ces formations est confirmé par la présence, dans les sables, de fragments de poterie et de silex taillés néolithiques (récolte de Mme N. Chavaillon).

Des prélèvements systématiques ont été faits dans tous les niveaux quaternaires d'Hassi-Zguilma en vue de leur analyse pollinique; seuls, les échantillons indiqués dans le texte et sur la figure 1 seront analysés dans cette Note (Mazzérien, Saourien, Guirien). De cet ensemble de niveaux, pour la préparation desquels j'ai suivi la technique utilisée par A. Pons et P. Quézel ([3]), seul le paléosol $H_4$ s'est montré stérile. Toutefois, il faut noter la pauvreté de certains d'entre eux (un pollen par lame en moyenne dans $T_1$, moins encore dans $H_5$, $H_7$, ce qui a obligé à examiner jusqu'à 50 lames par niveau). Il faut remarquer aussi la pauvreté des paléosols noirs, cependant très riches en débris végétaux, certains niveaux sableux étant au contraire plus riches en pollens. Enfin, notons le très mauvais état de conservation des pollens, ce qui rend délicate, voire même impossible, la détermination générique ou spécifique de beaucoup d'entre eux.

Résultats de l'analyse pollinique. — 1. *Mazzérien* (1 pollen par lame en moyenne). — Le travertin $T_1$ donne l'image d'un paysage varié, relativement riche. Accompagnant une flore herbacée d'*Ephedra*, de Caryophyllacées, Chénopodiacées, Composées, Graminées et Typhacées, la flore arborescente présente tous les éléments de la chênaie mixte tempérée (*Quercus*, *Tilia*, *Ulmus*), auxquels se joignent des Conifères (*Pinus*, *Cedrus*) et quelques essences nécessitant des conditions de fraîcheur et d'humidité (*Corylus*, *Betula*, *Fagus*, *Alnus*).

2. *Saourien* (en moyenne 4 pollens par lame dans $I_4$, $I_{11}$, $T_3$; 30 pollens dans $I_2$, $T_2$; 13 pollens dans $I_7$). — L'analyse du niveau sableux de base ($I_2$) révèle une végétation presque exclusivement herbacée (*Ephedra*, Caryophyllacées, Composées, Ombellifères, Graminées, Borraginacées) tout à fait comparable à la steppe saharienne actuelle. Toutefois, la présence d'*Olea europea*, espèce de souche méditerranéenne, actuellement spontanée à la limite Nord du Sahara (Colomb-Béchar, Ghardaïa) donne à cette flore une note légèrement plus tempérée. Ce caractère se précise avec l'analyse des niveaux supérieurs; la répartition des formes arborescentes et herbacées y est assez constante : elle évoque pour tous les niveaux des prairies d'herbacées où prédominent, à côté d'*Ephedra*, de Graminées et de Chénopodiacées, les Caryophyllacées et les Composées (*Artemisia*

abondantes); parmi les arbres, on retrouve dans l'ensemble des niveaux, les essences vivant dans le domaine montagnard méditerranéen où alternent saison sèche et saison froide (*Pinus*, *Cedrus*, *Aesculus*, *Acer*, *Castanea*, *Quercus*, *Ulmus*) ([4]). Notons la présence à peu près constante de *Betula*, élément beaucoup plus septentrional, et de *Fraxinus*; il s'y ajoute *Corylus* et *Tilia* dans le travertin supérieur $T_3$.

Nous assistons ainsi à travers la sédimentation saourienne d'Hassi-Zguilma, à une évolution de la végétation à partir de conditions arides (début de la sédimentation) vers un climat tempéré permettant la migration vers le Sud d'une flore méditerranéenne mêlée de formes septentrionales.

3. *Guirien* (moins de 1 pollen par lame en moyenne dans $H_5$, $H_7$; 2 pollens par lame dans $H_3$; 5 pollens dans $T_4$). — Les paléosols noirs $H_3$ et $H_5$, très pauvres, n'ont livré aucun pollen d'arbres à feuilles caduques et très peu de plantes herbacées. L'analyse du seul niveau $H_3$ permet d'affirmer la présence à cette époque de *Pinus* (vraisemblablement *P. halepensis*) dont on retrouve aussi de très nombreux éclats de bois microscopiques. Associé à cette espèce méditerranéenne se développe l'*Accacia*: il semble s'agir d'*Accacia raddiana*, l'actuel « talha » peuplant les dépressions humides et les fonds d'oueds de cette région. La nature de ces dépôts, formés sans doute en milieu marécageux, la végétation qu'ils révèlent, témoignent de conditions climatiques chaudes, encore assez peu humides, conditions qui deviennent plus favorables au développement de formes tempérées dès le dépôt du niveau $H_7$ où l'on voit apparaître *Tilia*.

Le travertin $T_4$, comme c'était le cas des formations saouriennes, montre, associés à des formes sahariennes actuelles (*Ephedra* et Chénopodiacées abondantes), quelques éléments d'affinité septentrionale (*Betula*, *Alnus*, *Carpinus*), qu'accompagnent *Aesculus* et *Pinus*, cet ensemble confirmant le retour d'une phase humide d'âge néolithique. Rappelons que l'érosion et la sédimentation guirienne ont prouvé la faible importance de cette phase humide précédant l'installation progressive d'une période chaude et sèche qui devait conduire à l'Aride actuel.

Conclusion. — Il apparaît nettement que, quelle que soit l'ancienneté de l'épisode pluvial envisagé, la flore porte l'empreinte d'un climat tempéré méditerranéen, suffisamment humide et à saisons froides assez affirmées pour que coexistent des éléments de flore méditerranéenne et des espèces plus septentrionales, dont certaines nécessitent des précipitations abondantes. Parmi ces formes tempérées, *Alnus* et *Betula* sont encore présents en Afrique du Nord (Rif, Numidie), mais d'autres en ont actuellement disparu à l'état spontané : *Fagus*, *Carpinus*, *Tilia*. Cependant, ces dernières se rencontrent au cours du Quaternaire, dans la macroflore villafranchienne du lac Ichkeul en Tunisie (*Fagus*) ([5]), soit dans la flore du gisement tunisien moustéro-atérien d'El Guettar (*Carpinus*, *Tilia*) ([6]) ou bien encore dans les flores d'âge atérien du Sahara central

ou méridional (*Tilia*) [(3), (7)]. Quant à *Betula*, il faut souligner qu'il n'a pas été rencontré dans les flores humides des gisements atériens, ni au Sahara central et méridional, ni en Afrique du Nord. Suffit-il d'invoquer sa persistance actuelle en altitude au Maroc pour justifier sa permanence au cours des phases humides quaternaires au Sahara nord-occidental ?

Nous n'excluons pas l'hypothèse d'un apport éventuel de pollens étrangers à la région, mais en l'état actuel de nos recherches, il est impossible d'en préciser le rôle.

Ces quelques résultats, si partiels et si localisés soient-ils, constituent un premier document sur l'évolution de la flore d'une région du Sahara dont on ne connaissait rien encore de son histoire botanique au Quaternaire. Ce document prend place parmi les connaissances déjà acquises de la végétation à cette époque en Afrique du Nord et au Sahara central et méridional [(3), (5), (6), (7)], régions dont se sépare nettement le Sahara nord-occidental, soit par son climat typiquement aride, soit par sa faible altitude. Enfin, le passé récent de la région que nous venons d'étudier est différent du point de vue géomorphologique de celui d'Afrique du Nord et des zones sahariennes montagneuses situées plus au Sud; en effet, son histoire floristique, dont nous venons d'ébaucher l'étude palynologique, est certainement liée à l'événement majeur que fut, au cours du Quaternaire, le creusement de sa vallée par l'oued Saoura.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) H. ALIMEN, J. CHAVAILLON et J. MARGAT, *Congrès préhist. Fr.*, 1959 (sous presse).

(2) J. et N. CHAVAILLON, *Bull. Soc. Préhist. fr.*, 59, 1962, nos 7-8, p. 440-444.

(3) A. PONS et P. QUÉZEL, *Tr. Inst. Rech. Sah.*, Université d'Alger, 16, 1957, p. 15-42.

(4) H. GAUSSEN, *Géographie des plantes*, Colin, Paris, 1933.

(5) C. ARAMBOURG, J. ARÈNES et G. DEPAPE, *Arch. Mus. Hist. nat.*, 1953.

(6) A. LEROI-GOURHAN, *Bull. Soc. Préhist. fr.*, 59, no 9, 1958, p. 546-551.

(7) P. QUÉZEL, *Bull. I. F. A. N.*, série A, 22, no 2, 1960, p. 353-360; P. QUÉZEL et C. MARTINEZ, *Libyca*, 6-7, 1958-1959, p. 211-227; P. QUÉZEL et C. MARTINEZ, Mission Berliet, Ténéré-Tchad, 1959-1960; S. SANTA, *Libyca*, 6-7, 1958-1959, p. 37-77.

(*Laboratoire de Géologie du Quaternaire, C. N. R. S., Bellevue.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Détermination des paramètres de l'ionosphère supérieure à partir de l'effet Faraday.* Note (*) de MM. **Émile Argence** et **Karl Rawer**, présentée par M. Charles Maurain.

1. La méthode de calcul de l'effet Faraday exposée dans une Note précédente [1] a été appliquée à l'étude des enregistrements de *fading* obtenus par H. A. Hess sur l'harmonique de 40 MHz à partir des émissions radioélectriques du satellite *Spoutnik* 3 (1958, delta 2) durant 30 parcours ascendants. Neuf positions de ces minimums du champ enregistré ont été choisies pour chaque passage.

Pour chacune de ces positions nous avons procédé au calcul de la rotation Ω du plan de polarisation en fonction du paramètre $q$ [1]. Les huit paramètres caractéristiques de la partie inférieure de l'ionosphère ont été déterminés à partir des sondages ionosphériques effectués au moment du passage; nous avons utilisé à cet effet les cartes régionales de $f_0 F_2$ et de M (3 000) $F_2$.

Les données précédentes nous ont permis de calculer la rotation Faraday relative à l'ionosphère inférieure à partir de la position exacte du satellite, définie par les coordonnées $r_S$ et $\theta_S$ localisant le point de pénétration du rayon électromagnétique à l'instant considéré. La correction de l'angle d'incidence initial, due à la réfraction, peut atteindre 2° dans le cas de parcours étendus et en présence d'une forte ionisation de la région $F_2$. Les valeurs probables du paramètre $q$ sont ensuite déterminées suivant la méthode exposée précédemment.

2. Quelques valeurs maximales et minimales du rapport γ et du paramètre $q$ sont données dans le tableau suivant :

| Date (1959). | Parcours. | Temps (T. U.) (début observé). | $\gamma_M$ (γ maximal). | $\gamma_m$ (γ minimal). | $q_M$ ($q$ maximal). | $q_m$ ($q$ minimal). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 juin | 5372 | 12 h 50 mn | 2,92 | 2,42 | 77,8 | 53,4 |
| 5 » | 5415 | 11 51 | 2,34 | 1,83 | 80,4 | 47,4 |
| 19 » | 5616 | 7 22 | 2,28 | 2,02 | 72,6 | 52,8 |
| 2 août | 6267 | 20 32 | 3,57 | 2,85 | 102 | 82,8 |
| 26 » | 6616 | 14 21 | 3,13 | 2,12 | 90 | 52,2 |
| 3 septembre | 6733 | 12 50 | 2,36 | 1,78 | 72 | 42 |
| 5 » | 6761 | 10 18 | 2,41 | 2,02 | 73,8 | 42 |
| 7 » | 6791 | 11 09 | 2,76 | 2,20 | 72,6 | 46,8 |
| 9 » | 6820 | 10 13 | { 1,87 | 1,66 | 33,6 | 25,8 |
| | | | { 2,10 | 1,72 | 43,2 | 29,4 |
| 17 » | 6937 | 8 01 | 2,72 | 2,46 | 49,2 | 42,6 |
| 24 » | 7040 | 7 02 | 3,04 | 2,70 | 94,8 | 83,4 |
| 30 » | 7128 | 5 18 | 3,63 | 2,30 | 105,6 | 55,2 |
| 3 octobre | 7172 | 4 27 | 5,27 | 2,92 | 135 | 60 |

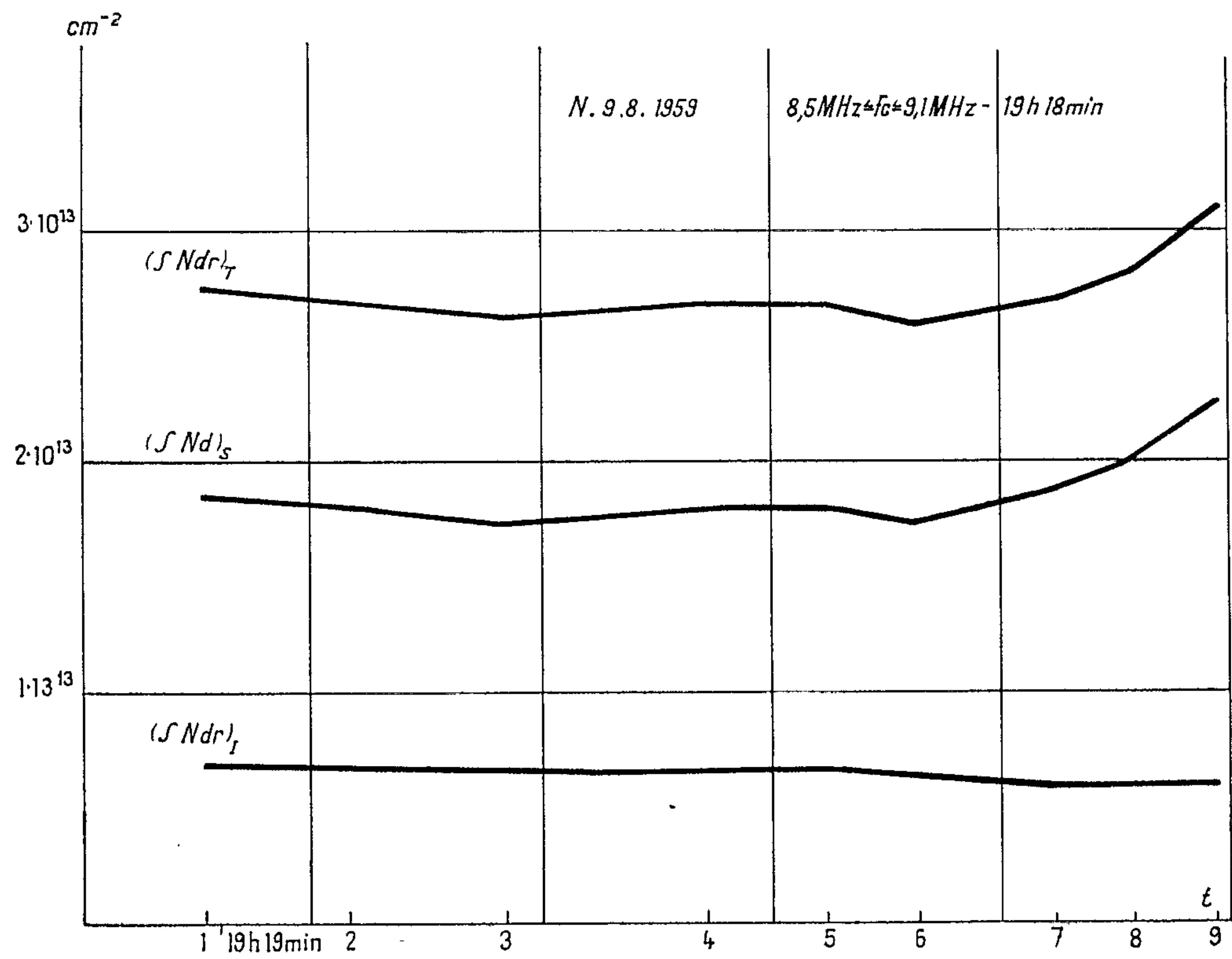

cm⁻²
N. 9.8. 1959
8,5MHz≤fc≤9,1MHz - 19h 18min
3·10¹³
(∫ Ndr)T
2·10¹³
(∫ Nd)S
1·13¹³
(∫ Ndr)I
t
1 19h19min 2 3 4 5 6 7 8 9

Fig. 1.

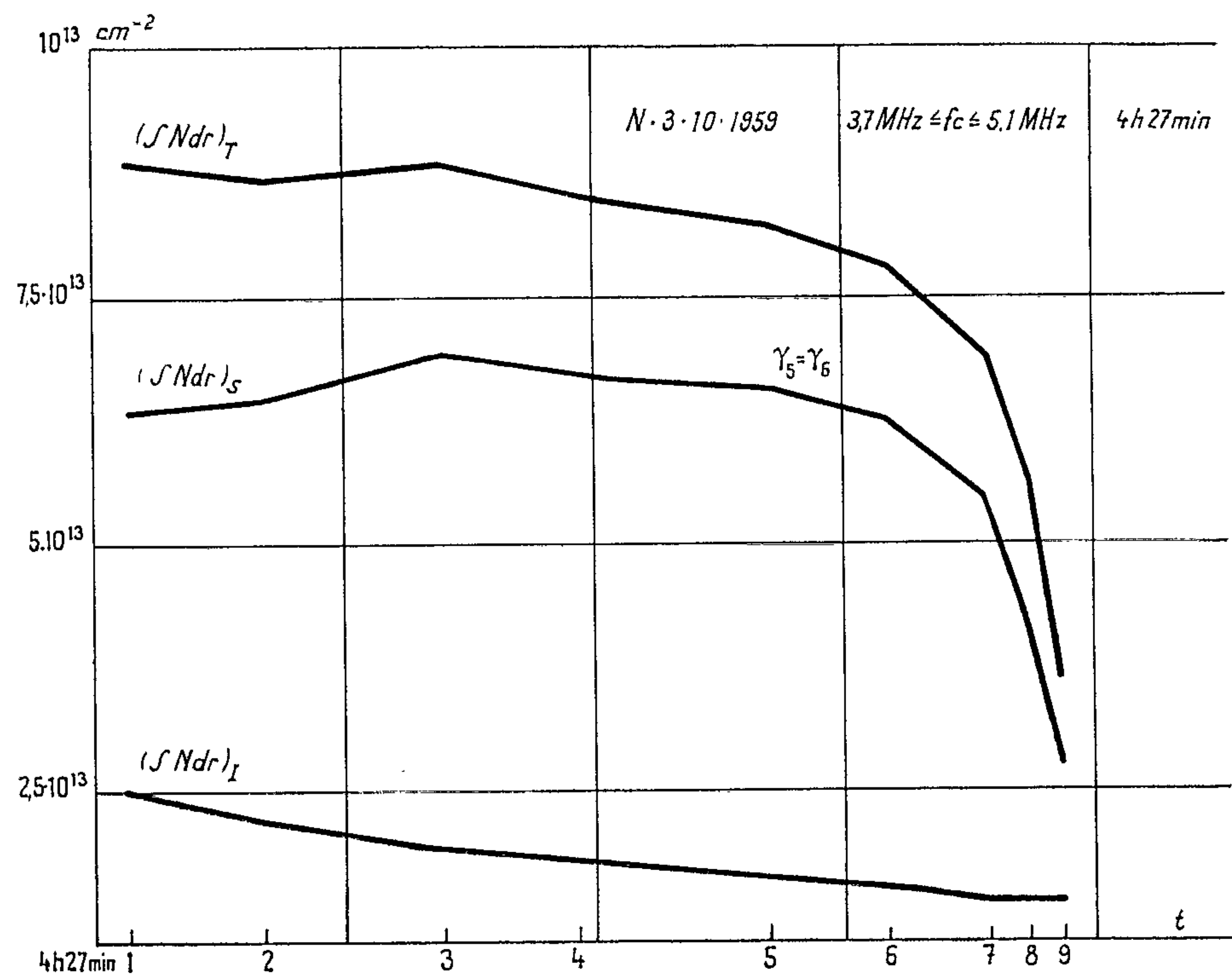

10¹³ cm⁻²
N·3·10·1959
3,7MHz ≤fc≤ 5,1MHz
4h27min
(∫ Ndr)T
7,5·10¹³
(∫ Ndr)S
γ5=γ6
5.10¹³
(∫ Ndr)I
2,5·10¹³
t
4h27min 1 2 3 4 5 6 7 8 9

Fig. 2.

Pour la période comprise entre le 1er juin et le 6 août 1959 les valeurs trouvées pour $\gamma_M$ et $\gamma_m$ sont en bon accord avec les valeurs moyennes mensuelles obtenues par Ross [2] à partir de l'effet Doppler observé lors des passages du même satellite au-dessus de la région Est des États-Unis (Pennsylvanie).

Nous avons utilisé uniquement les observations effectuées durant les jours magnétiquement calmes, à l'exception des mesures concernant le passage 7172 (journée légèrement perturbée, $K_p = 3$).

Nous avons représenté (*fig.* 1 et 2) pour deux passages la variation, en fonction du temps de parcours, du nombre total d'électrons contenus dans la colonne ionisée de section unité relative aux parties inférieure et supérieure de l'ionosphère (I et S), ainsi qu'à l'ionosphère considérée dans sa totalité (T).

L'étude d'un nombre assez important de parcours montre un accroissement des valeurs de $\left(\int N\,dr\right)_T$ lorsqu'on se rapproche des régions de latitude élevée. Cet effet semble dû à l'existence d'un assez fort gradient latéral d'ionisation, ainsi qu'à une augmentation progressive de la concentration électronique. L'enregistrement des *fading* Faraday correspondant au parcours 7172 est normal, mais présente un léger effet de scintillation. La figure 2 nous montre le comportement singulier de $\left(\int N\,dr\right)_T$ se traduisant par une chute brutale de l'ionisation vers le Nord. L'origine de ce phénomène peut être attribuée à des variations locales de grande amplitude du gradient d'ionisation.

Les observations effectuées par Aarons et coll. [3] durant le même parcours ont permis de conclure à la présence d'une région anormalement ionisée située au-dessus de la mer Baltique. L'existence d'hétérogénéités dont l'étendue croît lorsqu'on se rapproche du pôle magnétique a été suggérée par Kent [4].

L'étude de l'effet dû au gradient latéral d'ionisation peut être entreprise à partir d'une méthode exposée dans un précédent travail [5] lorsqu'on admet l'existence de couches ionosphériques inclinées et excentrées.

(*) Séance du 25 février 1963.

[1] É. Argence et K. Rawer, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1573.
[2] W. J. Ross, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 2601-2615.
[3] J. Aarons et coll., *Planet. Space Sc.*, 5, 1961, p. 169-184.
[4] G. S. Kent, *J. Atm. Terr. Phys.*, 16, 1959, p. 10-20.
[5] É. Argence, *Thèses*, Paris, 1959.

(*Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, Haut-Rhin,* et *Institut Ionosphérique de Breisach, Allemagne.*)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Importance de l'effet d'écran dans l'étude des minéraux radioactifs naturels par spectrométrie* $\gamma$. Note (*) de M. **Georges L. A. Durand**, transmise par M. Marcel Roubault.

Les résultats obtenus par spectrométrie $\gamma$ dans l'étude des équilibres sont influencés par la présence de métaux lourds dans les échantillons. Il y a lieu de tenir compte de l'effet d'écran de ces métaux dans la détermination des teneurs en éléments radioactifs par spectrométrie $\gamma$, ainsi que dans l'étude d'équilibre de la famille de l'uranium. La connaissance de cet état est souvent capitale dans l'interprétation des mesures d'âges par la méthode aux plombs isotopiques.

Il est apparu, au cours d'une étude d'âges par la méthode des plombs isotopiques de la mine de Limouzat, massif des Bois-Noirs (Forez), que les résultats bruts des mesures ne sont pas directement interprétables. Les discordances entre les divers âges calculés pour un même échantillon sont des deux types classiques :

$$\text{Age } 206/238 < \text{Age } 207/235 \ll \text{Age } 207/206$$

et

$$\text{Age } 207/206 < \text{Age } 207/235 \ll \text{Age } 206/238.$$

On ne peut pas utiliser directement la méthode de G. Wetherill [1] car des circulations de radon au sein du gisement se superposent aux remaniements d'uranium et plomb que suppose cet auteur.

Un déséquilibre est provoqué de ce fait dans la famille du radium. Il a semblé que seule la spectrométrie $\gamma$ permettrait d'atteindre les valeurs de ce déséquilibre et d'expliciter les anomalies dans les séquences d'âge. Une série de mesures a donc été effectuée sur les divers échantillons. D'autre part une solution de nitrate de radium, se trouvant depuis plus de deux ans dans un flacon fermé, a servi de référence.

Les résultats sont exprimés sous forme de deux rapports : Ra/RaB et RaB/RaC; Ra, RaB et RaC étant respectivement les hauteurs des pics d'énergie : 0,184, 0,350 et 0,606 MeV. Le but de cette étude $\gamma$ étant purement semi-quantitatif puisque destiné à confirmer des hypothèses sur le gisement de Limouzat, nous n'avons pas cherché à retrancher les effets perturbateurs (Compton et autres) pour les diverses énergies considérées. C'est d'ailleurs une façon de procéder assez générale.

Il n'est pas possible de reporter ici tous les résultats obtenus. A titre d'exemple, ceux correspondant aux échantillons du prélèvement de la carrière et du chantier 587, comparés à ceux de la solution de nitrate de radium sont rassemblés dans le tableau I.

Le rapport Ra/RaB présente une très forte variation alors que celle de Ra/RaC est beaucoup plus faible. Les différences du premier rapport semblent normales à première vue si l'on admet une perte de radon puisque ce gaz se trouve entre le radium et le radium B dans la suite des descendants de l'uranium.

TABLEAU I.

| Référence. | $\frac{Ra}{RaB}$. | $\frac{RaB}{RaC}$. | Référence. | $\frac{Ra}{RaB}$. | $\frac{RaB}{RaC}$. |
|---|---|---|---|---|---|
| Radium en solution... | 0,759 | 2,335 | *Chantier :* | | |
| *Carrière :* | | | 18 000............ | 0,958 | 2,477 |
| 76 100............ | 0,944 | 2,476 | 12 000............ | 0,976 | 2,549 |
| 73 000............ | 0,800 | 2,237 | 7 600............ | 1,030 | 2,487 |
| 54 600............ | 0,721 | 1,887 | 3 000............ | 1,019 | 2,316 |
| 52 304............ | 0,711 | 2,066 | Magnétite.......... | 1,047 | 2,421 |
| 51 500............ | 0,875 | 2,269 | | | |
| 51 000............ | 0,854 | 2,419 | *Carrière :* | | |
| 44 000............ | 0,749 | 2,086 | 47 000............ | 0,954 | 2,457 |
| 41 000............ | 0,820 | 2,318 | 43 000............ | 0,838 | 2,264 |
| 34 000............ | 0,855 | 2,231 | 37 700............ | 0,864 | 2,391 |
| 30 000............ | 0,959 | 2,397 | 32 700............ | 0,903 | 2,584 |
| 14 900............ | 0,940 | 2,479 | 23 000............ | 0,977 | 2,445 |
| | | | Oxydes noirs....... | 0,858 | 2,169 |

*Note.* — La première colonne de ce tableau correspond à l'activité β d'un même volume de chaque échantillon insérée dans des conditions identiques.

Il n'en est pas de même pour RaB/RaC, ces deux éléments, de très courte période, doivent être toujours en équilibre entre eux. Il faut donc bien admettre que les rapports mesurés ne correspondent pas aux phénomènes recherchés, d'autant plus que les variations de Ra/RaB sont trop importantes pour être vraisemblables. Des essais ont été entrepris pour étudier l'influence d'impuretés ajoutées à la solution de radium sur son spectre γ. L'addition de faibles quantités de nitrate de plomb modifie totalement le spectre. La présence de fer provoque également une perturbation, mais à un degré moindre.

Les résultats ont alors été repris et l'on a cherché à corriger les deux rapports par Pb/U, où Pb et U sont respectivement les pourcentages de plomb et d'uranium des échantillons considérés. Les valeurs ainsi obtenues ont été portées sur un diagramme ayant pour abscisse le rapport :

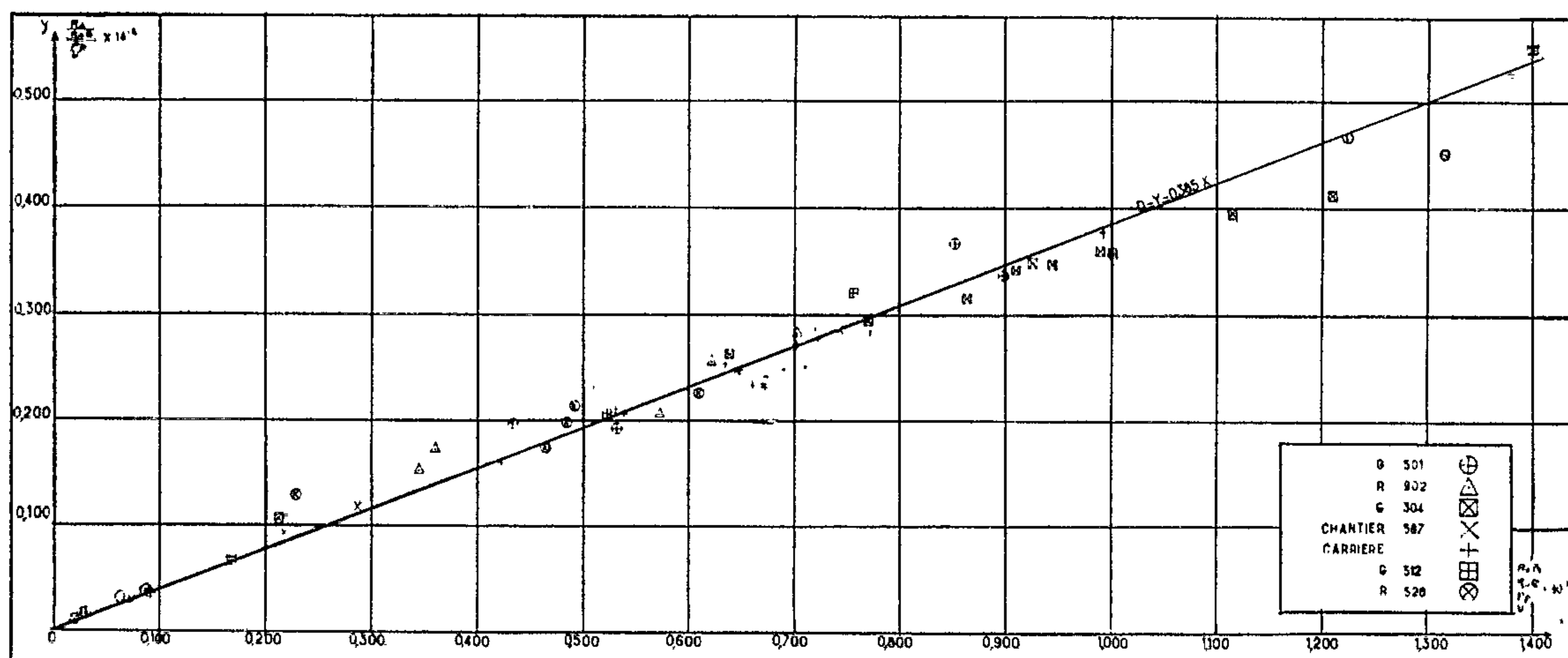
$$II = \frac{\frac{RaB}{RaC}}{\frac{Pb}{U}} . 10^{-2}$$

et pour ordonnée :

$$I = \frac{\frac{Ra}{RaB}}{\frac{Pb}{U}} . 10^{-2}.$$

On peut constater sur le diagramme ci-dessous que les points se groupent tous autour d'une droite moyenne : Y = 0,385 X. Il faudrait probablement considérer une courbe plus compliquée. Des études en cours tentent de définir s'il s'agit vraiment d'une courbe d'équilibre et non d'une droite.

Quoi qu'il en soit, on s'aperçoit que les différents échantillons sont voisins de l'équilibre de famille. D'autre part, le calcul ne fait intervenir que l'effet d'écran dû au plomb, à l'exclusion de tous les autres dont il y aurait lieu de tenir compte.




*En conclusion* : toute étude au spectromètre γ destinée à la comparaison, dans un but quantitatif et même qualitatif, d'un spectre à un spectre étalon doit, pour être valable, tenir compte des effets d'écran dus à la présence de plomb, de fer, etc. dans les échantillons considérés.

A 1 g d'uranium, d'un minéral âgé de 200 M. A., correspondent au moins $3.10^{-2}$ g de plomb et environ $3{,}37.10^{-7}$ de radium.

Comme d'autre part plomb et radium se situent évidemment aux mêmes points géométriques puisqu'ils sont les termes d'une même décroissance, l'effet d'écran est compréhensible.

Cependant, une correction peut être faite en remplaçant les points analytiques par des homologues qui tiennent compte des teneurs en éléments gênants.

(*) Séance du 11 février 1963.

(1) G. W. WETHERILL, *American geophysical Union*, 37, n° 3, 1956, p. 320-326.

*(Centre de Recherches radiogéologiques de Nancy.)*

AÉRONOMIE. — *Observations de l'arc intertropical Nord en radiation 6 300 Å.* Note (*) de MM. **Louis Argémi, Daniel Barbier, Guy Camman, Jean Marsan,** Mlles **Suzanne Huille** et **Nina Morguleff**, présentée par M. Charles Maurain.

Il a été montré récemment ([1]) que l'émission de la raie du ciel nocturne 6 300 Å de l'oxygène à la station de Tamanrasset donne lieu à la présence d'un arc traversant le ciel et orienté sensiblement suivant un parallèle. Par la suite, on a montré ([2]) qu'il existe un second arc analogue, symétrique du premier par rapport à l'équateur magnétique vrai. Une émission relativement faible de la raie 5 577 Å accompagne d'ailleurs cette exaltation de la raie 6 300 Å. Ces arcs ont été appelés *arcs intertropicaux*.

Les observations en question avaient été faites à des époques encore proches du maximum d'activité solaire. L'activité solaire ayant considérablement décru depuis lors, il a été jugé utile de les reprendre et, pour cela, deux stations d'observation de la lumière du ciel nocturne ont été mises en service pendant la période de nouvelle lune de fin octobre, début novembre 1962. Ces stations étaient situées à Tamanrasset ($\varphi = + 22^\circ 47'$, $L = 5^\circ 32'$ E) et Agadez ($\varphi = 16^\circ 58'$ N, $L = 7^\circ 59'$ E).

Dans l'ensemble, les observations confirment complètement les mesures de 1960 (janvier et novembre) et mettent en évidence les effets de l'activité solaire sur les propriétés de l'arc intertropical Nord.

L'intensité de la raie 6 300 Å est maintenant dans l'ensemble trois fois plus petite que celle mesurée en 1960.

En moyenne, l'arc intertropical Nord est situé 4° plus au Sud qu'en 1960. En général, il n'est plus observable comme arc à Tamanrasset qu'au début de la nuit; plus tard dans la nuit, il donne lieu seulement à un maximum d'intensité unique au Sud de la station et c'est à Agadez qu'il peut être observé sous la forme d'un arc. Il est même arrivé en certaines occasions que cet arc a dépassé l'horizon Sud d'Agadez, c'est-à-dire qu'il a atteint l'équateur magnétique vrai situé à une latitude de 10°. L'arc disparaît vers 2 h 30 m T. U., c'est-à-dire une heure plus tôt qu'en 1960.

Des mesures d'altitude de l'arc ont pu être faites, lorsqu'il était visible simultanément des deux stations. On a ainsi obtenu :

| Date. | Heure T. U. | Altitude. | Date. | Heure T. U. | Altitude. |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 octobre....... | 19 30 | 260 | 23 octobre....... | 19 00 | 235 |
| » ....... | 20 00 | 280 | » ....... | 19 30 | 255 |
| » ....... | 20 30 | 250 | » ....... | 20 00 | 275 |
| 22 octobre....... | 19 00 | 240 | » ....... | 20 30 | 275 |
| » ....... | 19 30 | 250 | 25 octobre....... | 22 00 | 245 |
| » ....... | 20 00 | 235 | » ....... | 23 00 | 240 |
| » ....... | 20 30 | 265 | 26 octobre....... | 19 30 | 245 |
| » ....... | 21 00 | 285 | | | |

Un phénomène curieux avait été mis en évidence en 1960; d'après son aspect sur les enregistrements on l'avait appelé « transfert de pointes ». Cet effet avait pu être décrit comme une substitution d'un nouvel arc à un arc préexistant, substitution se réalisant en une heure de temps environ, mais il y aurait une autre possibilité suivant laquelle l'arc aurait eu une structure feuilletée et que la substitution apparente aurait pu n'être qu'un simple effet de perspective au cours de son déplacement régulier. Les observations simultanées aux deux stations de Tamanrasset et Agadez ont montré que les transferts de pointes, lorsque l'arc était bien placé pour leur observation, avaient lieu au même moment pour les deux stations, ce qui exclut complètement l'hypothèse que l'effet ne soit pas réellement une substitution d'arc.

Toutes les nuits qui ont pu être analysées correctement en octobre-novembre 1962 ont montré une substitution d'arc entre 21 h et 22 h T. U., à l'exception d'une seule nuit et peut-être pourrait-on concevoir cette exception comme une substitution qui se serait faite avec un déplacement nul ou trop petit pour être décelable.

On a constaté que l'arc intertropical Nord présentait trois renforcements, l'un au début de la nuit, l'autre vers 23 h 30 m et le troisième vers 1 h. Si l'arc continue à s'affaiblir avec la décroissance de l'activité solaire, seuls de tels renforcements pourront être observés, il aura alors dégénéré en taches isolées et la situation sera assez comparable à celle observée en été à la station du Maui (îles Hawaï) [3].

La comparaison des données photométriques et ionosphériques ainsi que la discussion des observations sur la raie 5 577 Å feront l'objet d'autres publications.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) D. Barbier et J. Glaume, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 319.
(2) D. Barbier, G. Weill et J. Glaume, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 305.
(3) D. Barbier, F. E. Roach et W. R. Steiger, *J. Res. N. B. S.*, 66 D, 1962, p. 145.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les caractères et la nature de la dormance des bourgeons chez le Chêne.* Note (*) de Mme **Suzanne Lavarenne-Allary**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez le Chêne, au cours du printemps et de l'été, les facteurs d'éclairement et de température ne jouent aucun rôle dans l'entrée et la sortie de dormance des bourgeons. Cette dormance autonome se retrouve sur des plantules cultivées à température constante en chambre climatisée. Toutefois, en automne, ce caractère devient moins évident puisque le froid ou un traitement chimique favorise le débourrement.

Les mises au point récentes de Nitsch (1), Wareing (2), Vegis (3) insistent sur les relations étroites qui existent entre la dormance des bourgeons des arbres et les facteurs du milieu, surtout climatiques. Dans nos régions, sous nos climats tempérés, les fortes chaleurs de l'été et surtout les jours courts de septembre provoquent l'arrêt de la croissance puis l'entrée en dormance qui permettrait aux plantes de mieux résister aux froids de l'hiver. Ces froids sont par ailleurs indispensables pour faire disparaître cette léthargie et préparer le débourrement printanier. Dans les régions tropicales, c'est à la fin de la saison sèche que se lève la dormance. Les premières pluies sont contemporaines du reverdissement général des arbres : la sécheresse joue donc vraisemblablement un rôle analogue à celui de nos froids hivernaux.

Mais en réalité la dormance existe sous tous les climats, même les plus uniformes. A l'équateur, sur un même arbre, certaines branches cessent de croître, perdent leurs feuilles : leurs bourgeons sont dormants. Sur d'autres, voisines, un nouveau cycle de croissance recommence ou a atteint le stade de floraison. Le désordre est complet [Vegis (3), Scarrone (4)]. L'origine de la dormance, comme sa disparition doivent être autonomes, c'est-à-dire indépendantes du milieu.

Le but de cette Note est de montrer que, sous nos climats certains végétaux ligneux, dont le type est le Chêne (*Quercus pedunculata* Ehrh aussi bien que *Quercus sessiliflora* Salisb., *Quercus pubescens* Willd et leurs hybrides) ne sont pas entièrement soumis aux facteurs externes et que leur dormance rappelle beaucoup celle des arbres équatoriaux. Notre argumentation est tirée d'observations faites dans la nature et dans les chambres climatisées à éclairage artificiel.

1. *Comportement du Chêne dans la nature.* — *a.* Chacun sait que sa croissance se fait par vagues successives. Les bourgeons évoluent durant 15 à 20 jours au printemps, puis passent par une phase de repos. Cette dormance printanière se lève lorsque se développent les rameaux de la Saint-Jean. Puis à cette deuxième reprise de croissance succède une dormance estivale qui disparaît lors de la formation des pousses d'août, un troisième cycle pouvant s'observer en septembre. Il faut noter que les arrêts de

croissance ne sont pas le résultat d'inhibitions corrélatives, puisque décapitations et effoliations restent sans effet ([5]), mais des dormances endonomes véritables qui se produisent en jours courts (septembre) comme en jours longs (juin-juillet) en périodes humides comme en périodes de sécheresse.

*b*. En 1961, année à automne chaud et sec, nous avons pu observer des reprises de croissance en novembre (taillis de la Tour, près de Bussière, Puy-de-Dôme, composé en grande partie de *Quercus pubescens* hybridé par *Quercus sessiliflora* et *pedunculata*) alors qu'à cette date les jours sont courts et les nuits froides avec gelées.

*c*. L'idée d'indépendance vis-à-vis des facteurs extérieurs est renforcée par la comparaison, sur de jeunes taillis (2 à 5 ans après la coupe) du développement estival de différents rameaux d'une même souche : certains bourgeons apicaux commencent à s'épanouir deux semaines avant d'autres; c'est-à-dire que leur sommet sera à nouveau paralysé à un moment où d'autres sortiront de leur léthargie.

*d*. Elle est également renforcée par l'étude simultanée de différentes souches dans un même taillis, en se limitant à une surface de quelques centaines de mètres carrés soumis aux mêmes conditions climatiques. L'irrégularité soulignée ci-dessus se retrouve avec une amplitude accrue : de mai à septembre il y a toujours dans certains taillis des bourgeons qui se développent. Statistiquement leur fréquence augmente cependant en août, ce qui rend la reprise de végétation plus évidente.

*e*. Fait encore inexpliqué, durant toute cette période où la croissance est possible, aucun traitement à l'éthylène chlorhydrine sur des souches laissées intactes n'a pu jusqu'ici modifier le cycle de la croissance. La réponse à un tel traitement est toujours nulle, ou bien elle coïncide avec le développement des témoins. Aux mêmes dates, des essais sur rameaux coupés et rentrés au laboratoire ont également été négatifs. La nature de la dormance serait-elle différente en été et en hiver ? On sait en effet que d'octobre à février les traitements chimiques sont très actifs.

2° *Comportement des plantules en chambres climatisées.* — Les conditions de culture ont été les suivantes :

— jours longs (16 h) (lumière artificielle, tubes fluorescents blancs de luxe, intensité : 5 000 lx) à une température constante de 24-25°;

— jours courts (8 h) (lumière artificielle, tubes fluorescents blancs de luxe, intensité 5 000 lx) à une température constante de 24-25°.

*a*. De jeunes chênes issus de germinations de l'année, mis en place en décembre 1961, c'est-à-dire après avoir subi le froid de l'automne, ont tous les 20 jours environ, et pendant plus d'une année donné de nouvelles pousses, après être à chaque fois entrés en dormance. Leur comportement est analogue sous toutes les conditions testées. Le rythme est plus soutenu en jours longs, peut-être à cause de la nutrition carbonée meilleure.

Une large indépendance vis-à-vis des conditions climatiques est ainsi démontrée.

Il est important de noter le comportement irrégulier des individus : dans les mêmes conditions, certaines plantules en sont actuellement à leur 15e pousse, alors que d'autres, voisines, annoncent seulement leur cinquième. Il est ainsi impossible de prévoir les débourrements.

*b.* Par contre, des plantules de l'année, mises en chambres climatisées début octobre, donc avant les premiers froids, ne présentent pas de reprises de croissance nettes. Après cinq mois environ, certains bourgeons gonflent, mais sans réussir à débourrer. On ne peut donc nier toute action du froid hivernal, tout lien avec les facteurs climatiques.

*En conclusion*, l'entrée et la sortie de dormance des bourgeons du Chêne sont indépendants des facteurs climatiques, pendant le printemps et l'été. Ce caractère autonome s'observe aussi en chambres climatisées, quelles que soient les conditions d'éclairement et à température constante. La dormance automnale pourrait toutefois être différente, car le froid hivernal ou un traitement chimique facilitent alors sa disparition.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) J. P. NITSCH, *Proc. Amer. Soc. hort. Sc.*, 70, 1957, p. 526.

(2) P. F. WAREING, *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 7, 1956, p. 191; P. F. WAREING et M. BLACK, *The Physiol. of forest trees*, 1 vol., New-York, 1957, p. 539.

(3) A. VEGIS, *Encyclop. of Plant Physiol.*, 16, 1961, p. 168.

(4) F. SCARRONE, Communication personnelle.

(5) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1606.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Caractéristiques de la croissance des frondes de* Lemna trisulca *L.* Note (*) de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

Le limbe adulte des frondes de *Lemna trisulca* semble être le centre de synthèse de matériaux de croissance utilisés par les jeunes frondes filles. Ces dernières exercent une légère inhibition sur la croissance du pétiole de leur fronde mère. Ce pétiole isolé est capable de croître dans un milieu nutritif uniquement minéral.

Ashby et Wangermann ([1]) ont montré que la croissance des frondes filles de *Lemna minor* L. est stimulée par la présence de leur fronde mère. Un petit fragment de cette dernière est suffisant pour assurer cette stimulation qui est de plus indépendante de l'intensité lumineuse. Il semblait donc intéressant d'étudier de la même manière les caractéristiques de la croissance des frondes de *Lemna trisulca* en présence ou en absence de leur fronde mère.

Les conditions de culture et les méthodes de mesure de croissance adoptées sont les mêmes que celles qui ont été décrites précédemment.

TABLEAU I.

| | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 88 | 94** | 142** | 86 |
| 3 | f=107 f'=79 | | | f=77* f'=56* |

Influence de l'ablation du limbe de la fronde F (D), de l'excision de ses jeunes frondes filles $f$ et $f'$ (C), et des deux ablations combinées (B), sur la croissance du pétiole $p$ des frondes F isolées, gardant à leur base un petit fragment de la fronde de la génération antérieure (F. M.). En (A) : frondes témoins. 1, longueur initiale du pétiole $p$ exprimée en divisions micrométriques (1 division = 0,06 mm); 2, longueur de ce pétiole après 480 h de culture (**, valeur significativement différente de la valeur témoin correspondante); 3, longueur des frondes $f$ et $f'$ après 480 h de culture (*, valeur significativement différente de la valeur témoin correspondante).

1. *Relations existant entre les divers territoires d'une même fronde.* — Une fronde isolée est capable de croître normalement, à condition de laisser à sa base un très petit fragment de la fronde mère (tableau I, A); il en est de même d'un pétiole isolé (tableau I, B). Nous avons pu montrer que ce fait correspond à la localisation proximale du méristème pétiolaire, au contact de la fronde mère. L'arrachement de la fronde ou du pétiole entraîne des lésions du méristème et bloque la croissance de la zone pétiolaire.

L'ablation simultanée du limbe de la fronde F et de ses deux bourgeons fils *f* et *f'* provoque une légère augmentation de la croissance du pétiole *p*; la croissance de ce dernier est donc normalement inhibée par la portion distale de la fronde F (tableau I, B).

L'excision des jeunes frondes filles *f* et *f'* entraîne une forte stimulation de la croissance du pétiole de la fronde F (tableau I, C). Par contre, la simple ablation du limbe de cette fronde n'est suivie d'aucune modification sensible de la croissance du pétiole alors que celle des frondes *f* et *f'* est fortement réduite par cette opération (tableau I, D).

TABLEAU II.

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 50 | 50 |
| 2 | 233 | 159 | 153 |

Influence de la suppression de la fronde mère F sur la croissance de l'une de ses frondes filles *f*. Clone témoin : (A). Isolement de la fronde *f* : (B). Suppression de la fronde mère, les deux frondes *f* et *f'* restant cependant reliées par un fragment de la fronde F : (C). 1, longueur initiale de la fronde *f*; 2, longueur de la fronde *f* après 480 h de culture.

Le limbe de la fronde F se comporte donc comme un centre de synthèse de matériaux de croissance utilisés essentiellement par les jeunes frondes *f* et *f'*. Ces matériaux sont utilisés par le pétiole si les frondes *f* et *f'* sont excisées (tableau I,C ), ce qui permet de comprendre la forte stimulation observée dans ce cas.

2. *Relations existant entre fronde mère et frondes filles.* — L'élimination chirurgicale de la quasi-totalité de la fronde mère, soit par isolement de l'une des frondes filles (tableau II, B) soit en laissant les deux frondes filles en présence (tableau II, C), provoque une réduction importante de la croissance de ces frondes. Cette réduction de la croissance des frondes

filles est très marquée si l'ablation de la fronde mère a été effectuée lorsque les frondes filles présentaient une taille inférieure à 4 mm (soit environ 70 divisions micrométriques). L'étude cytologique du développement des frondes nous a montré que la phase de divisions cellulaires du limbe des frondes est terminée lorsque la fronde atteint (dans les conditions de l'expérience) environ 70 à 80 divisions micrométriques de longueur. Il semble donc que les premiers stades du développement d'une fronde, caractérisés par d'abondantes divisions cellulaires, soient sous la dépendance étroite de la fronde mère. Ces résultats sont en plein accord avec ceux obtenus par Ashby et Wangermann (1) sur *Lemna minor*. Nous avons pu montrer que les substances de croissance de type classique comme l'acide indole-3-acétique, la kinétine et l'acide gibbérellique, sont incapables de remplacer l'influence de la fronde mère excisée.

*Conclusion.* — La croissance d'une fronde jeune de *Lemna trisulca* dépend des facteurs de croissance synthétisés par sa fronde mère. De la même manière, le limbe adulte de cette fronde deviendra le centre de synthèse de matériaux de croissance, utilisés par les ébauches des frondes filles de la génération suivante. L'étude de la croissance du pétiole isolé a montré que cette dernière est normalement inhibée par les ébauches des frondes filles. Le pétiole est capable d'utiliser les facteurs de croissance formés par le limbe si les jeunes frondes filles sont excisées. Enfin, rappelons que la croissance d'une fronde dépend étroitement de son caractère dominant ou dominé qui semble lié à la position de cette fronde sur sa fronde mère (2).

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) E. Ashby et E. Wangermann, *New Phytol.*, 5, 1951, p. 200.

(2) J. Guern, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 894.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

AGRONOMIE. — *Principaux facteurs influençant la rétrogradation de l'ammonium dans les conditions naturelles des sols.* Note (*) de MM. **Robert Blanchet**, **Roger Studer**, M[mes] **Colette Chaumont** et **Lucette Le Blevenec**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La quantité d'ammonium rétrogradé présente dans les sols est principalement fonction de leurs teneurs en argiles illitiques; cet ammonium est peu utilisable par les plantes, mais les risques d'immobilisation d'engrais azotés sont faibles.

De même que celle des ions $K^+$, la rétrogradation des ions $NH_4^+$ dans les sols est un phénomène bien connu ([1]), qui met en jeu des quantités d'azote souvent bien supérieures aux besoins d'une récolte. La disponibilité des ions fixés à l'égard des cultures, ainsi que la rétrogradation éventuelle des engrais azotés apportés, ont cependant été peu élucidées; nous avons examiné quelques aspects de ces problèmes, en considérant notamment l'influence des argiles.

*Méthodes expérimentales.* — Trois groupes d'études ont été effectués :

*a.* Dans un sol de rendzine portant un blé suivant une jachère, nous avons dosé périodiquement $NO_3^-$, $NH_4^+$ échangeable, $NH_4^+$ rétrogradé et N absorbé par la culture, de manière à connaître l'évolution des diverses formes d'azote (graphique 1). L'argile de ce sol est constituée par un mélange de kaolinite, de minéraux interstratifiés et de montmorillonite.

*b.* Au laboratoire, des échantillons d'un autre sol de rendzine riche en ammonium rétrogradé (argile plus illitique) ont été épuisés ou enrichis en azote minéral, et soumis à des alternatives de dessiccations et de réhumectations, en l'absence de cultures.

*c.* Enfin, des prélèvements ont été effectués en février-mars 1962 dans la couche arable de sols très divers ([2]), soumis à des systèmes de culture variés, et dont la nature des argiles est connue ([3]).

Dans tous les cas, l'ammonium rétrogradé a été dosé selon la technique de Dharival et Stevenson, par extraction fluorhydrique après traitement par une solution de KOH à chaud ([4]).

*Résultats.* — Le graphique 1 (plein champ) met en évidence une diminution appréciable des teneurs en ammonium rétrogradé entre octobre 1961 et avril 1962, correspondant à l'appauvrissement du sol en $NO_3^-$ et $NH_4^+$ échangeable. Malgré l'alimentation intense du blé et la pauvreté du sol en azote disponible, le taux d'ammonium rétrogradé est ensuite demeuré sensiblement constant. Ces ions $NH_4^+$ fortement fixés ont donc peu participé à l'alimentation des plantes; par contre, les apports d'engrais n'ont pas entraîné de rétrogradation notable.

Les études effectuées *in vitro* confirment ces résultats, ainsi que l'indique le tableau I. L'azote apporté a été fortement organisé, c'est-à-dire inclus dans la matière organique du sol, mais les rétrogradations ont été faibles.

L'élimination systématique des nitrates, qui a provoqué la disparition presque totale de l'ammonium échangeable, n'a entraîné que des libérations faibles d'ions $NH_4^+$ rétrogradés.

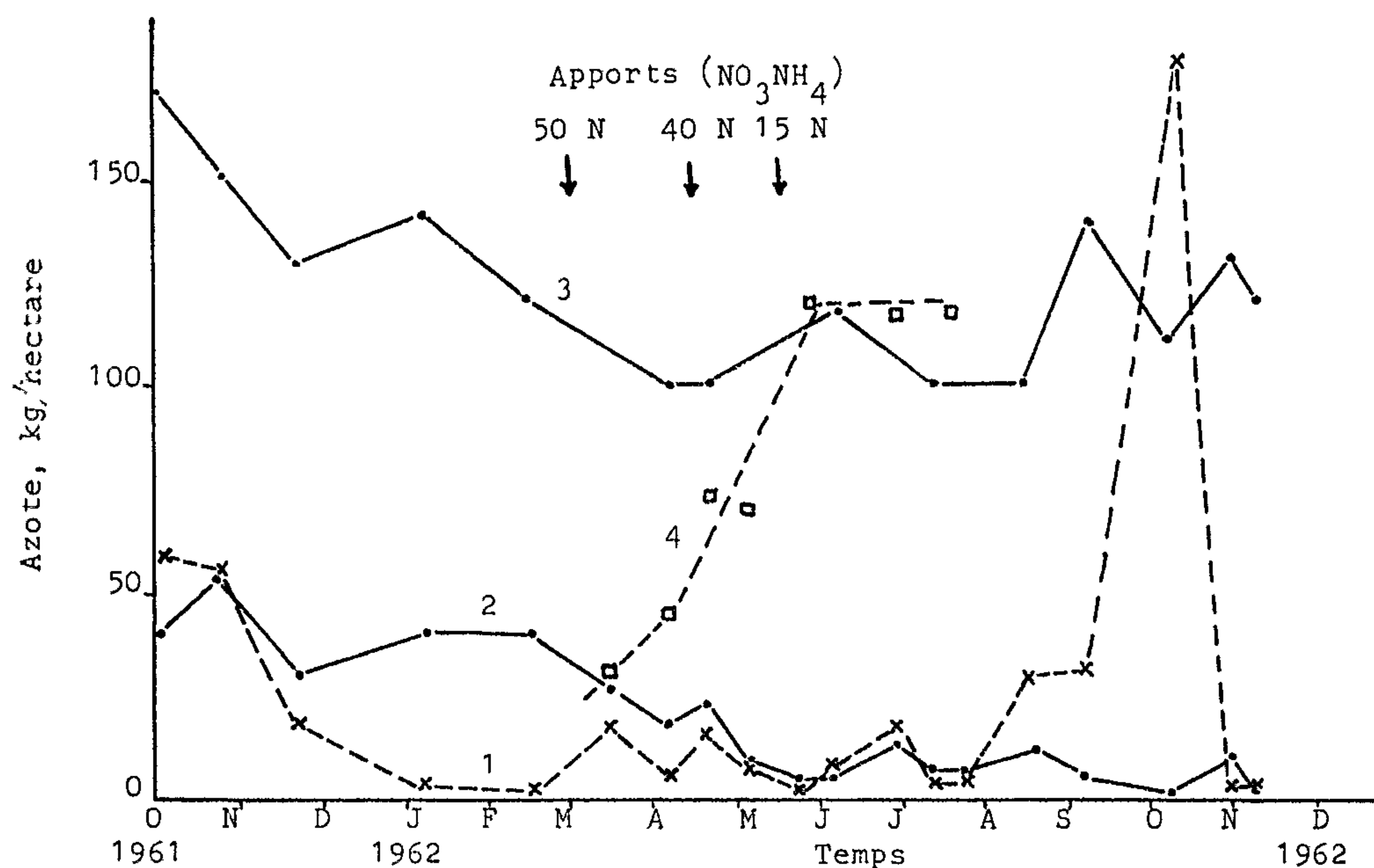
TABLEAU I.

*Azote en milligrammes par kilogramme de terre fine.*

| Apports ($NO_3NH_4$). | Dosage I. $NO_3^-$. | Dosage I. $NH_4^+$ éch. | Dosage I. $NH_4^+$ rétro. | Dosage II. $NO_3^-$. | Dosage II. $NH_4^+$ éch. | Dosage II. $NH_4^+$ rétro. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0............ | 22,6 | 19,5 | 117 | 16,6 | Traces | 113 |
| 93............ | 21,3 | 14,6 | 149 | 12,1 | » | 145 |
| 186............ | 149 | 18,1 | 133 | 12,1 | » | 129 |
| 465............ | 176 | 23,1 | 125 | 13,5 | » | 121 |

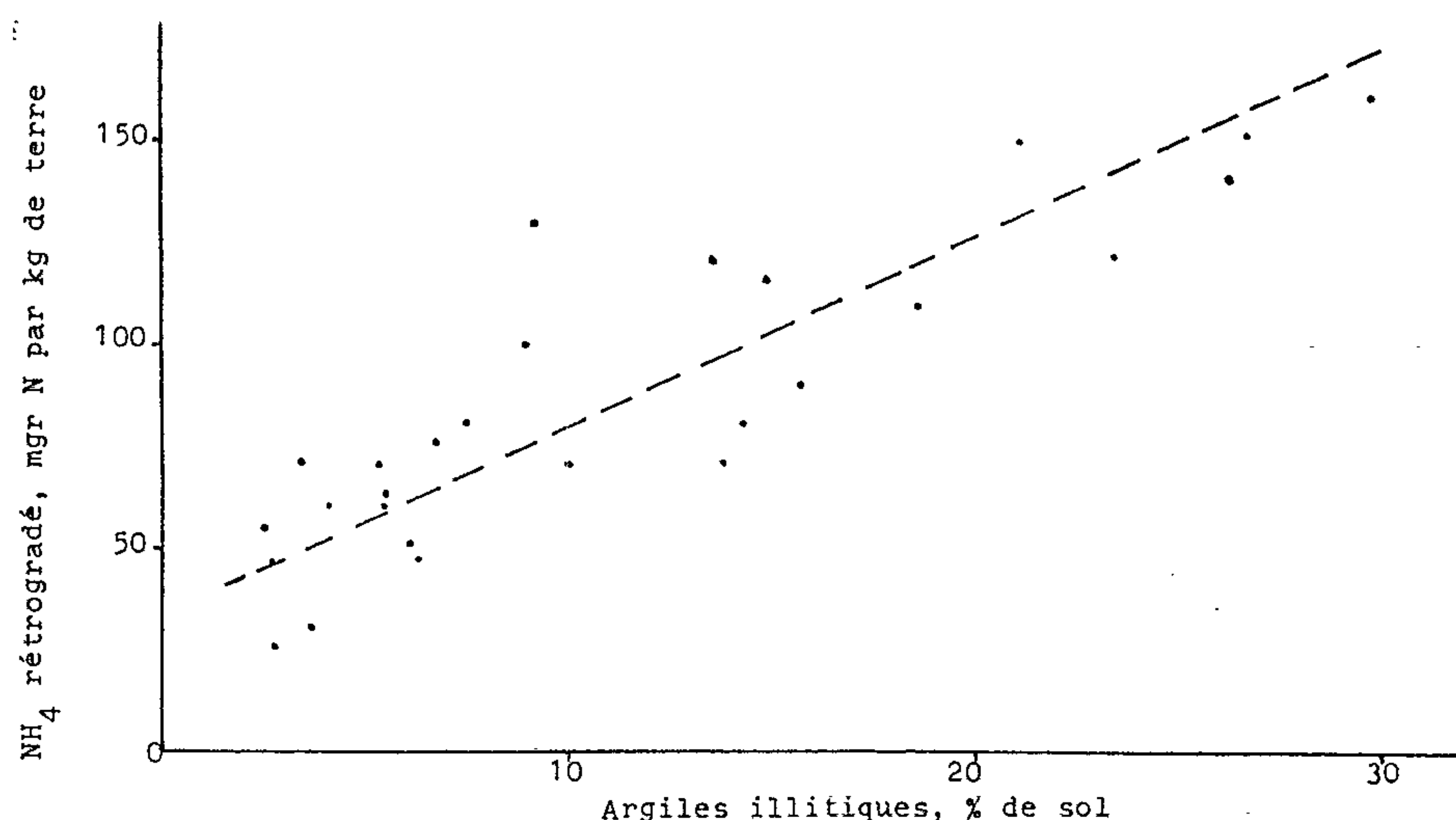
Au départ : N nitrique : 89; N ammoniacal éch. : 4,6; N rétrogradé : 125 mg/kg.
Dosage I : 120 jours après l'apport, terre maintenue à la capacité de rétention de l'eau au champ.
Dosage II : A 179 jours; entre I et II, dessiccation à l'air et deux lessivages complets des nitrates.

Sur le graphique 2, l'ammonium rétrogradé rencontré dans les sols très divers mentionnés ci-dessus est représenté en fonction de la teneur des sols en argiles illitiques (minéraux dont l'épaisseur des feuillets est de 10 Å, et dérivés interstratifiés mal définis). Dans cet ensemble de sols soumis à des conditions culturales extrêmement variées, la quantité d'ammonium rétrogradé est une fonction très nette du taux d'argiles illitiques.




Graphique 1. — Évolution des diverses formes d'azote en fonction du temps.
1, N nitrique; 2, N de $NH_4$ échangeable;
3, N de $NH_4$ rétrogradé; 4, N absorbé par la culture.

*Conclusions.* — Dans les conditions naturelles, la quantité d'ammonium rétrogradé présente dans les sols correspond à une sorte d'état d'équilibre, principalement déterminé par la teneur en argiles illitiques plus ou moins




Graphique 2. — Quantités d'ammonium rétrogradé en fonction de la teneur des sols en argiles illitiques.

altérées. Le système de culture peut influencer cet équilibre : la jachère précédant le blé (graphique 1) avait vraisemblablement occasionné une rétrogradation supplémentaire d'ions $NH_4^+$ qui ont été lentement libérés ensuite. Toutefois, ces variations revêtent dans les sols étudiés de faibles amplitudes : l'ammonium rétrogradé est à peu près inerte à l'égard des cultures, mais les risques d'immobilisations temporaires d'engrais azotés sont faibles.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) R. CHAMINADE, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 264.

(2) R. STUDER et R. BLANCHET, *Bull. Ass. Franç. Ét. Sol*, 2, 1962, p. 65-104.

(3) Déterminations effectuées par MM. Millot, Nadeau et Chaussidon.

(4) A. P. S. DHARIVAL et F. J. STEVENSON, *Soil Sc.*, 86, 1958, p. 343-349.

(*I. N. R. A., Station Agronomique de Châteauroux.*)

CYTOLOGIE — *Origine et formation de la vésicule du spermatozoïde d'*Eupagurus bernhardus (*Décapode Anomoure*). Note (*) de Mme **Jacqueline Pochon-Masson**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les spermatides jeunes du Pagure *Eupagurus bernhardus* sont remarquables par les formations qui prennent naissance à partir du noyau. En effet, une bonne portion de la membrane nucléaire, au lieu de présenter simplement deux feuillets osmiophiles encadrant un feuillet osmiophobe, semble affecter une activité particulière, par une augmentation de l'osmiophilie et une augmentation du nombre des feuillets. A ces niveaux s'élève le plus souvent une masse en forme de réseau; les filaments constitutifs de ce réseau confèrent une osmiophilie appréciable à cette nouvelle inclusion cytoplasmique. Il est à noter que parallèlement à ce phénomène, l'aspect d'ensemble du noyau devient de plus en plus clair et homogène.

Si nous considérons un nombre suffisant de micrographies électroniques, nous pouvons penser que l'édification de cette structure se fait par l'accumulation de filaments de 200 Å de diamètre, entre les deux couches de la membrane nucléaire. Qu'il y ait ici le passage d'une substance nucléaire, à partir de ce noyau picnotique et en diminution de volume, pour former le matériau nécessaire à la constitution des filaments, est plus que probable. Cependant, n'observant pas le passage d'un élément figuré, s'il est permis d'affirmer que l'inclusion naissante est due à une prolifération de la membrane nucléaire, nous restons dans le domaine de l'hypothèse pour des conclusions plus poussées.

A certain moment, les inclusions se détachent du noyau et de plus en plus nombreuses envahissent le cytoplasme. Celui-ci comporte encore les nombreuses fibres fusoriales provenant de la deuxième mitose de maturation. Ces fibres fusoriales sont groupées dans certaines zones périnucléaires du cytoplasme; là, la membrane nucléaire conserve sa structure habituelle (ce qui n'implique pas un état inactif puisque les coupes tangentielles indiquent la présence de pores typiques) et les mitochondries très proches de cette dernière, y sont localisées. Enfin le réticulum cyto-

EXPLICATION DES PLANCHES.

*Eupagurus bernhardus.*

Fixation à l'acide osmique tamponné selon Palade.
Inclusion à l'épon.

Planche I.

Quelques spermatides jeunes. Formation des inclusions (I) à partir de la membrane nucléaire (M). Noyau (N). Dans le cytoplasme, les fibres fusoriales (F), les mitochondries (m), le reticulum (R), les vésicules de nature peut-être Golgienne (X). (G × 16 000.)

PLANCHE I.

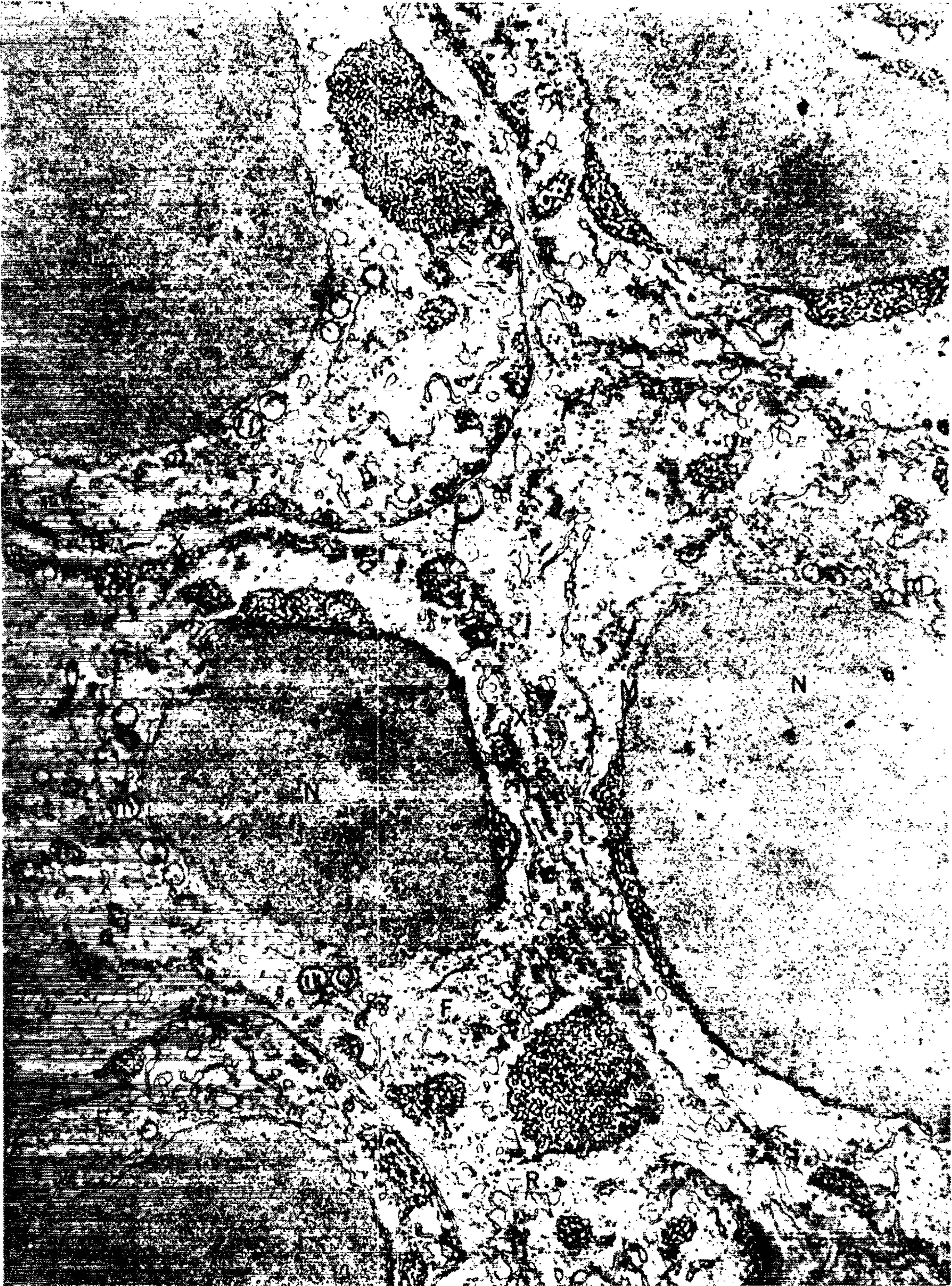


PLANCHE II.

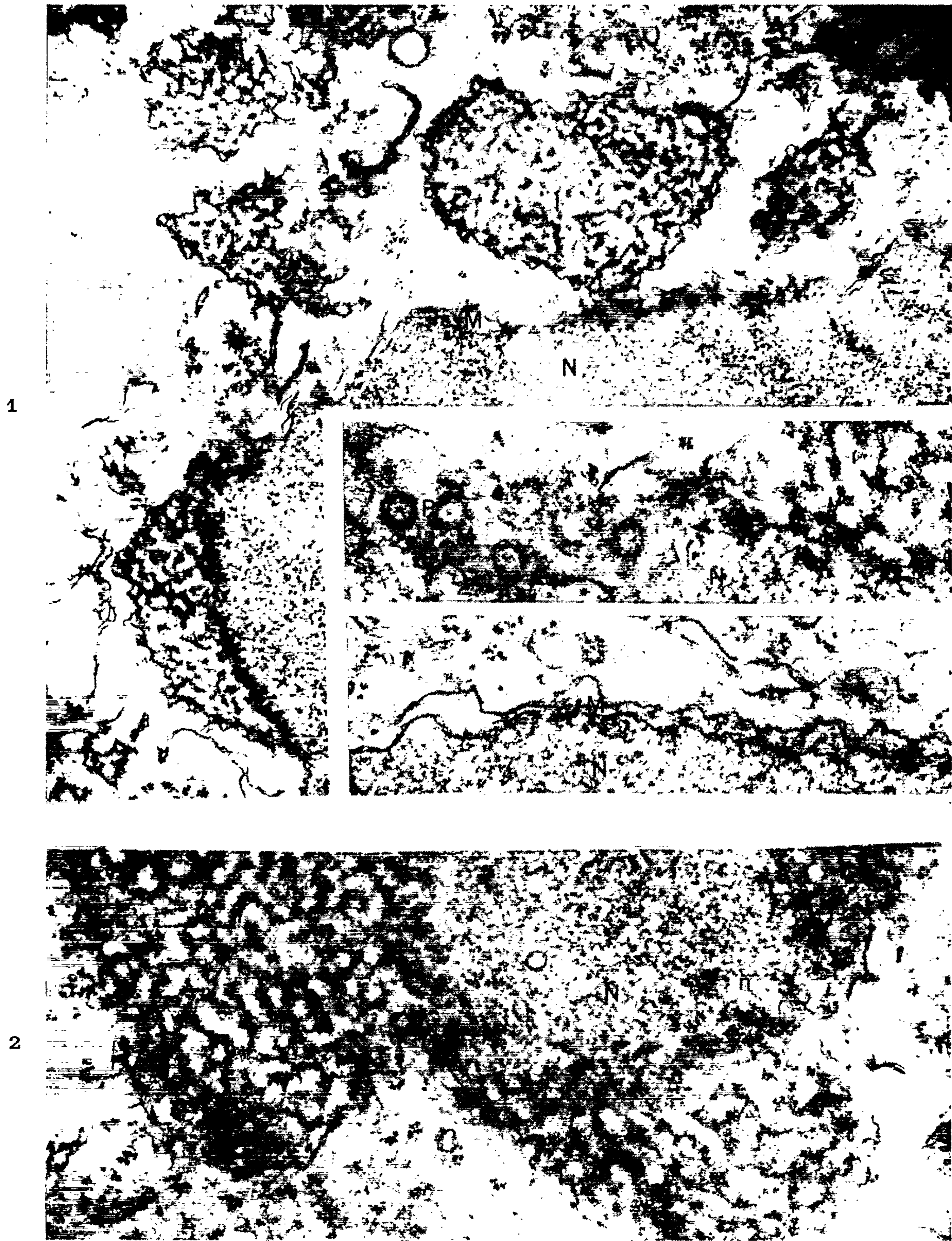


PLANCHE III.

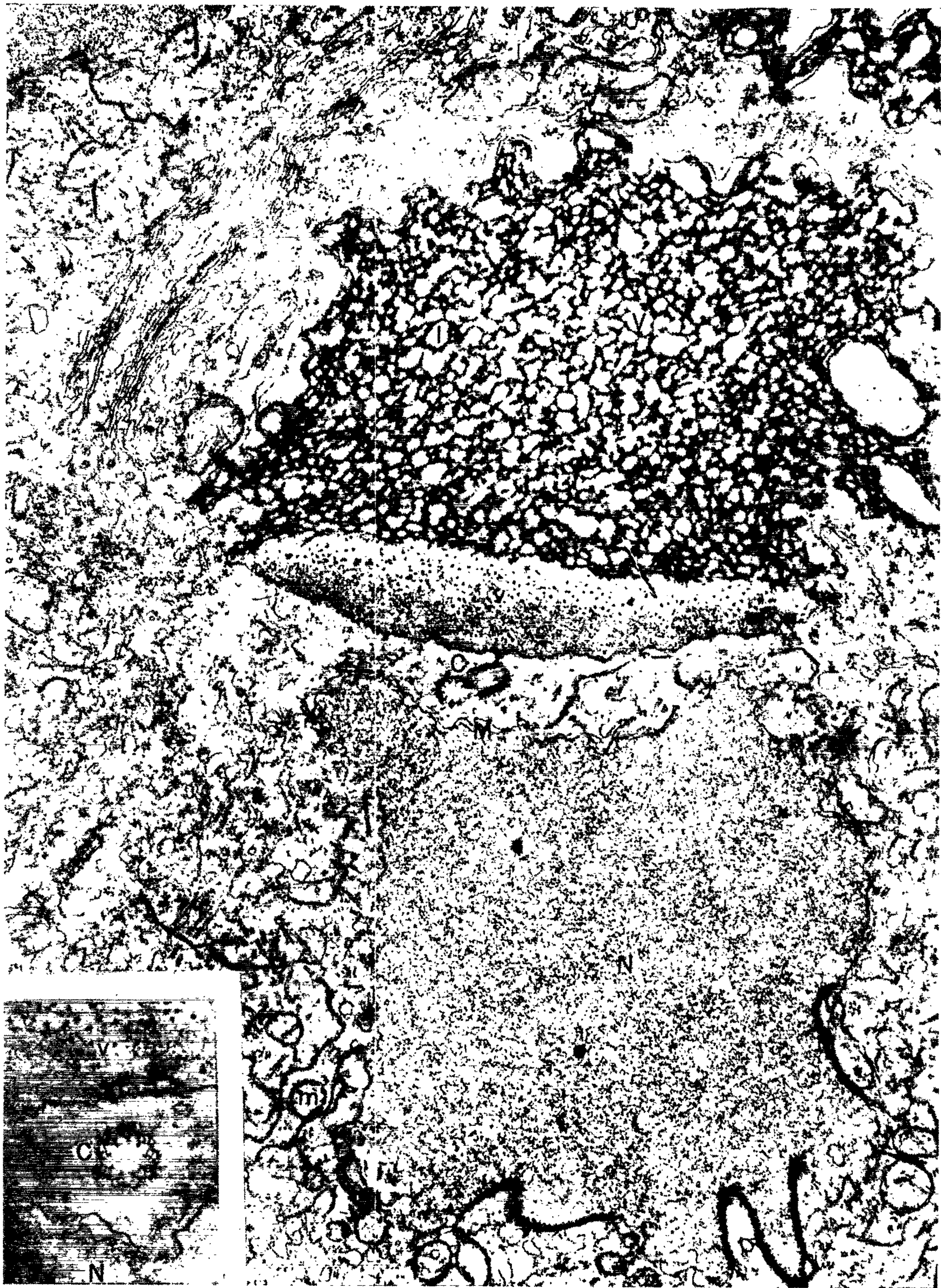


PLANCHE IV.

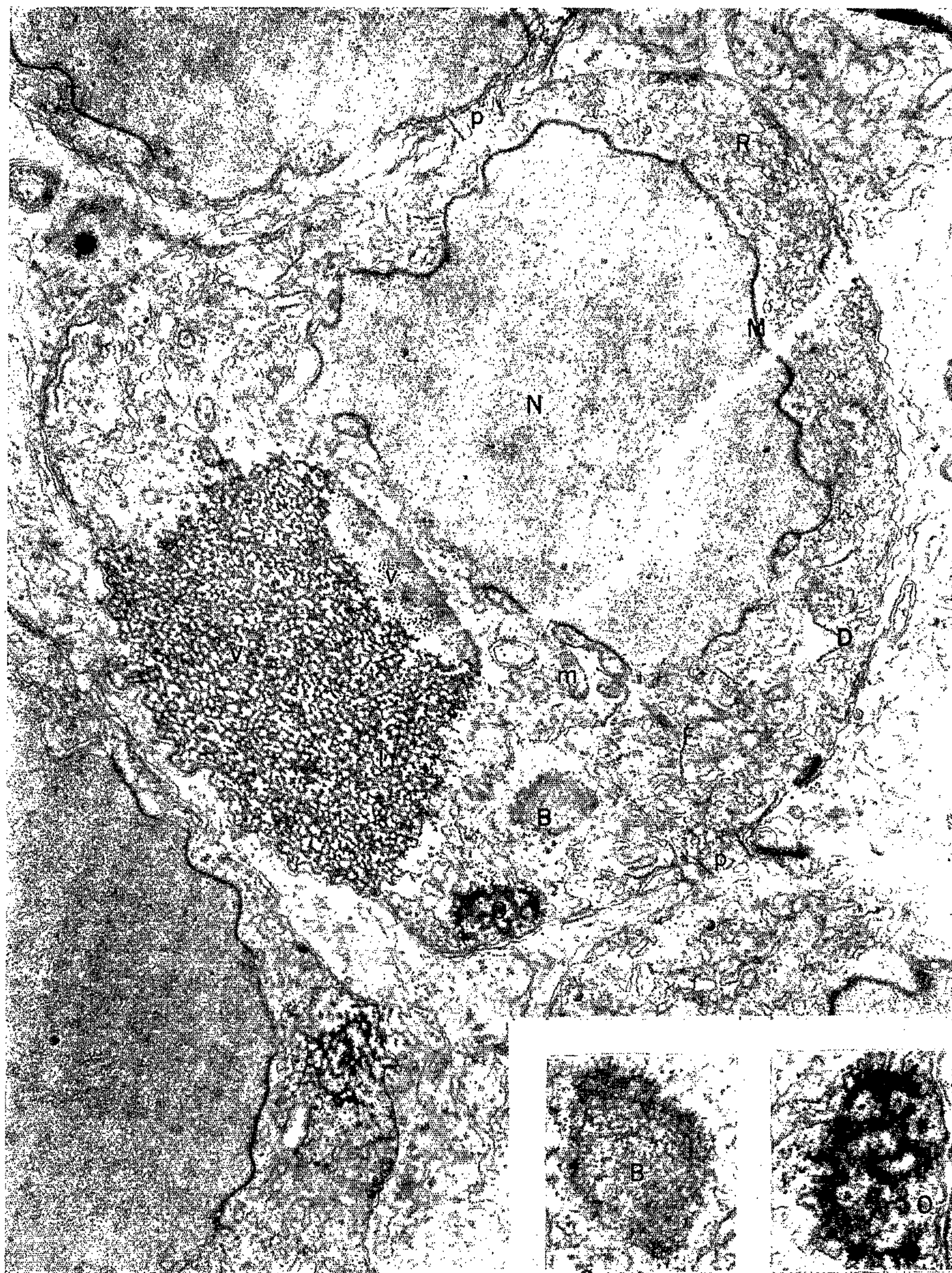


PLANCHE II.

Fig. 1. — Formation de la nouvelle inclusion cytoplasmique (I). Les filaments du réseau (f). (G × 34 000.)

Fig. 2. — Coupe tangentielle du noyau en pleine activité. Les fibrilles nucléaires (n). (G × 52 000.)

Fig. 3. — Pores typiques (P) de la membrane nucléaire avec grain axial. (G × 62 000.)

Fig. 4. — Étude de la membrane nucléaire sous ses différents aspects. (G × 62 000.)

PLANCHE III.

Spermatide plus âgée. Centrioles (C) entre le vésicule (V) et le noyau. Première différenciation (v) de la vésicule initiale. Double-membranes (D) dans le cytoplasme. (G × 36 000 et 54 000.)

PLANCHE IV.

Présence du corps chromatoïde (E), d'une inclusion très osmiophile (O) non définie. Deux ponts intercellulaires (p). (G × 27 000 et 48 000.)

plasmique apparaît sous forme, ou de double-membranes allongées, ou de vésicules. Pas d'appareil de Golgi typique, bien qu'il soit fréquemment représenté dans les cellules intercalaires; cependant de nombreuses petites vésicules périphériques pourraient être un des constituants de cet organite.

Ensuite, les inclusions se réunissent à un pôle cellulaire, en une masse unique. La polarité de formation de cette vésicule semble en corrélation avec la présence de la paire centriolaire située entre elle et le noyau. Les centrioles sont typiques et situés dans des plans perpendiculaires l'un à l'autre.

Dans la spermatide un peu plus âgée, on voit se différencier à la base de la masse, une région non structurée, limitée par la membrane propre de l'inclusion et comportant de nombreux grains d'autant plus denses et fins qu'ils sont proches du noyau. La membrane nucléaire, devenue plus ou moins sinueuse, porte encore les marques osmiophiles (cicatrices) de sa récente activité sur la majeure partie de sa longueur. Cette structure membranaire se retrouve dans le cytoplasme où de longues double-membranes sombres s'ajoutent aux fibres fusoriales, aux mitochondries, aux vésicules du réticulum et aux grains de Palade. Le corps chromatoïde ne semble pas participer, tout au moins directement, à la formation de la vésicule. Enfin une inclusion, consistant en une vacuole périphérique où s'amasse un matériel épais et noir, reste pour nous énigmatique. A ce stade, les spermatides conservent entre elles des ponts cytoplasmiques. Une même spermatide peut être ainsi en relation avec deux spermatides voisines.

*En conclusion*, nous voyons que les éléments constitutifs de la vésicule se forment au stade de la spermatide jeune à partir de la membrane nucléaire. Chez *Carcinus mænas* nous avons vu le rôle du noyau et de l'ergastoplasme dans la constitution de la vésicule; chez un autre Pagure, *Clibanarius erythropus*, il y a présence concomitante entre les inclusions

et plusieurs lamelles ergastoplasmiques parallèles à la membrane nucléaire. Chez *Eupagurus bernhardus*, le phénomène paraît être plus direct, mais du même ordre.

La microscopie électronique permet donc d'affirmer que les inclusions, fortement colorées par les colorants cytoplasmiques en microscopie optique, Feulgen-négatives et pyroninophobes ne sont pas de simples inclusions vacuolaires ([1]), ni des vésicules acidophiles de nature mitochondriale ([2]), ni des produits de sécrétion de l'appareil de Golgi ([3]), mais correspondent à des formations faites aux dépens de la membrane nucléaire (ou de l'ergastoplasme), avec une participation assez probable du noyau.

Enfin, les deux centrioles, proches l'un de l'autre, assurent la polarité de la cellule et semblent jouer un rôle dans la localisation de cette vésicule initiale, ce qui ne semble pas être le cas de l'Écrevisse ([4]).

Une étude détaillée et comparative des phénomènes évolutifs au cours de la spermiogenèse chez les Décapodes Reptantia sera présentée dans un travail de synthèse.

(*) Séance du 18 février 1963.

([1]) F. Bloch, *Travaux Stat. Zool.*, Wimereux, 12, 1935, p. 185.

([2]) O. Tuzet et J.-F. Manier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 86, n$^{os}$ 2-3, 1961, p. 305.

([3]) E. R. Worley, *La Cellule*, 48, 1939, p. 149.

([4]) G. Yasuzumi, G. I. Kaye, G. D. Pappas, H. Yamamoto et I. Tsubo, *Z. Zellforsch. und mikr. Anat.*, 53, 1961, p. 141.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6*e.)

HISTOCHIMIE. — *Ultrastructure et rôle des cellules à urates du tissu adipeux de* Calotermes flavicollis *Fabr.* Note (*) de Mme **Iran Gharagozlou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence dans les cellules à urates du tissu adipeux de *Calotermes flavicollis* de sphérocristaux uriques, de leur formation progressive dans les vacuoles uriques, de leur abondance chez le roi, et de leur disparition chez la reine. Rôle de ces cellules assumant une fonction excrétrice.

L'existence d'inclusions uriques dans le corps adipeux des Insectes est connue depuis bien longtemps [1]. Les cellules à urates des Insectes sont considérées par plusieurs auteurs comme une des trois sortes de cellules des organes excréteurs. Selon d'autres auteurs [2], les cellules à urates constituent un véritable rein d'accumulation.

Chez les Termites, les cellules à urates n'ont pas été l'objet d'étude spéciale, mais de nombreux auteurs ont signalé la présence d'inclusions albuminoïdes dans le tissu adipeux.

Notre étude, qui fait suite à un précédent travail sur le tissu adipeux de *Calotermes flavicollis*, nous a permis de constater l'existence d'un dépôt d'urates dans les cellules à urates de ce tissu.

Les cellules à urates du tissu adipeux de *Calotermes flavicollis*, de taille et de forme très variables, s'insinuent partout entre les cellules adipeuses (*fig.* 2 et 3). Tout autour de leur unique noyau se trouve une couche cytoplasmique, d'où partent de nombreuses travées entourant les vacuoles uriques.

Nous montrons ici, par différentes réactions histochimiques et par l'examen en microscopie électronique, que le cytoplasme des cellules à urates, dépourvu d'acide ribonucléique, ne contient pas non plus d'inclusions glycogéniques, protéiniques et lipidiques. Dans les nombreuses coupes que nous avons étudiées, nous n'y avons jamais vu de mitochondries. Nous en concluons que ces organites doivent être très rares dans ces cellules, à l'opposé de ce qui existe dans les cellules adipeuses.

Les vacuoles uriques presque vides, sont déjà visibles chez les larves qui viennent d'éclore (*fig.* 1). Elles se chargent par la suite de dépôt d'urates.

Chez les larves plus âgées, on assiste à l'apparition de la première couche sombre du dépôt des urosphérites. A mesure que l'animal avance en âge, les couches sombres augmentent en nombre. Cet accroissement continue pendant toute la vie larvaire, nymphale, imaginale, et atteint son maximum chez les sexués fonctionnels mâles. Chez ceux-ci les sphérocristaux uriques,

très nombreux, assez grands, et fortement réfringents (biréfringents), se présentent en zones concentriques attestant une formation lente et progressive (*fig.* 4 et 5). On observe la même caractéristique des urosphérites chez les soldats adultes.

Par contre, chez la reine, le tissu adipeux royal est presque complètement dépourvu d'inclusions uriques. Les cellules à urates gardent leurs formes et leurs tailles, mais ici, *les vacuoles uriques sont déchargées de leur contenu.*

Dans une publication récente ([3]), nous avons mis en évidence cette différence sexuelle nette du tissu adipeux chez *Calotermes flavicollis.* Chez la reine la richesse considérable des cellules adipeuses en acide ribonucléique cytoplasmique, pourrait correspondre à une synthèse active des protides. L'importance des granulations protidiques des cellules adipeuses de ce sexué pourrait d'ailleurs expliquer la réduction du catabolisme des protides, dont témoigne la disparition relative des sphérocristaux uriques dans les cellules à urates ([4]). On sait, d'autre part, que les urates sont les produits du catabolisme protidique. Il résulte des données histochimiques ci-dessus que les cellules à urates ne contiennent apparemment pas elles-mêmes d'inclusions protidiques. Donc il nous semble exister des relations étroites entre les inclusions protéiniques des cellules graisseuses et la formation des urosphérites des cellules à urates.

En fait, ces deux types cellulaires du tissu adipeux, ont des fonctionnements distincts. La cellule adipeuse modifie les composés protidiques et les produits uriques qui en résultent sont éliminés par les cellules à urates.

La cellule à urate fabrique elle-même les sphérocristaux uriques, aux dépens : d'une part, de l'acide urique éliminé du sang qui les baigne, et d'autre part, des produits de catabolisme des substances protidiques de la cellule adipeuse qu'elle a absorbé.

Donc, il est plausible d'admettre que les cellules à urates du corps gras de *Calotermes flavicollis* assument certaines fonctions qui rappellent le système rénal des vertébrés, sans pour cela constituer un rein véritable (nephron), ni un rein d'accumulation.

## EXPLICATION DES PLANCHES.

### PLANCHE I.

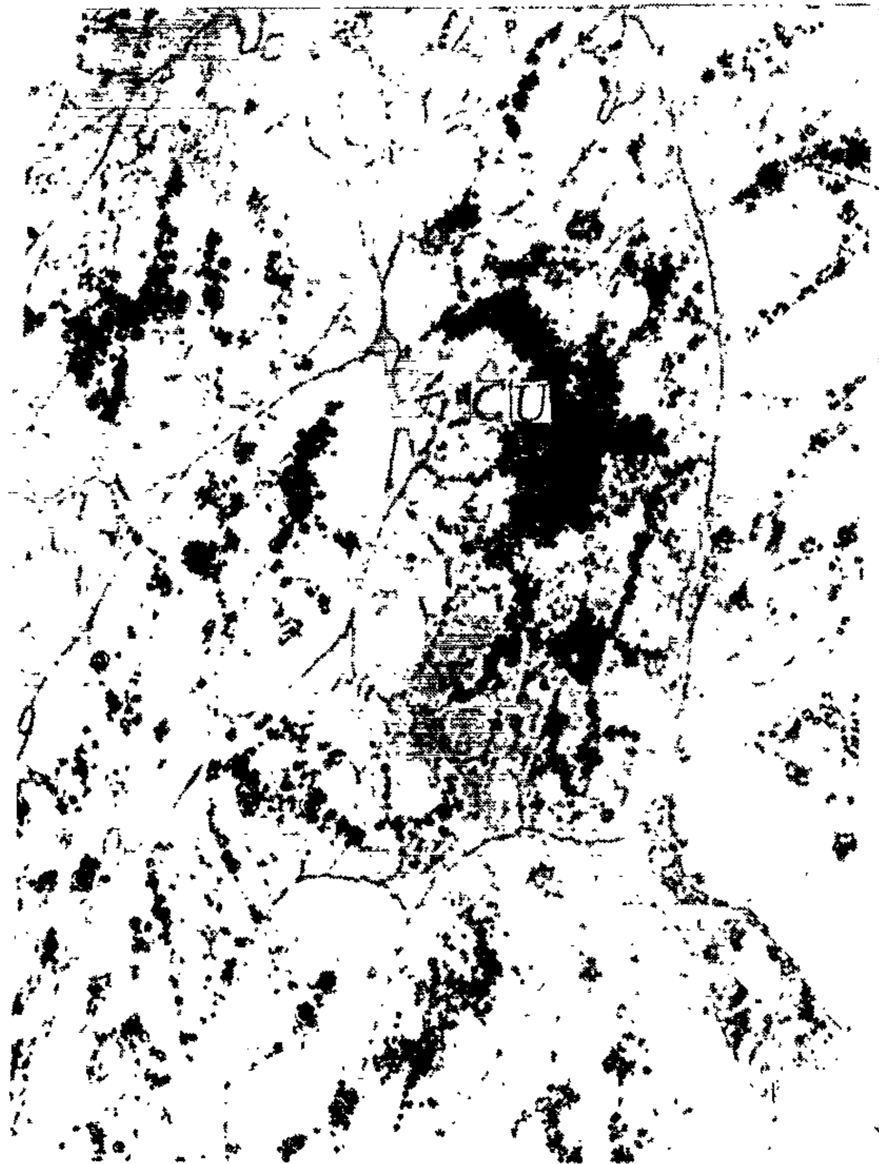
Fig. 1. — Aspect d'une cellule à urates d'une jeune larve, observé au microscope électronique, montrant les vacuoles uriques qui sont presque vides (CU, cellule à urates; VU, vacuole urique).

Fig. 2. — Aspect général du tissu adipeux chez un sexué fonctionnel mâle. Remarquer l'abondance des plages uriques (Carnoy, noir Soudan B).

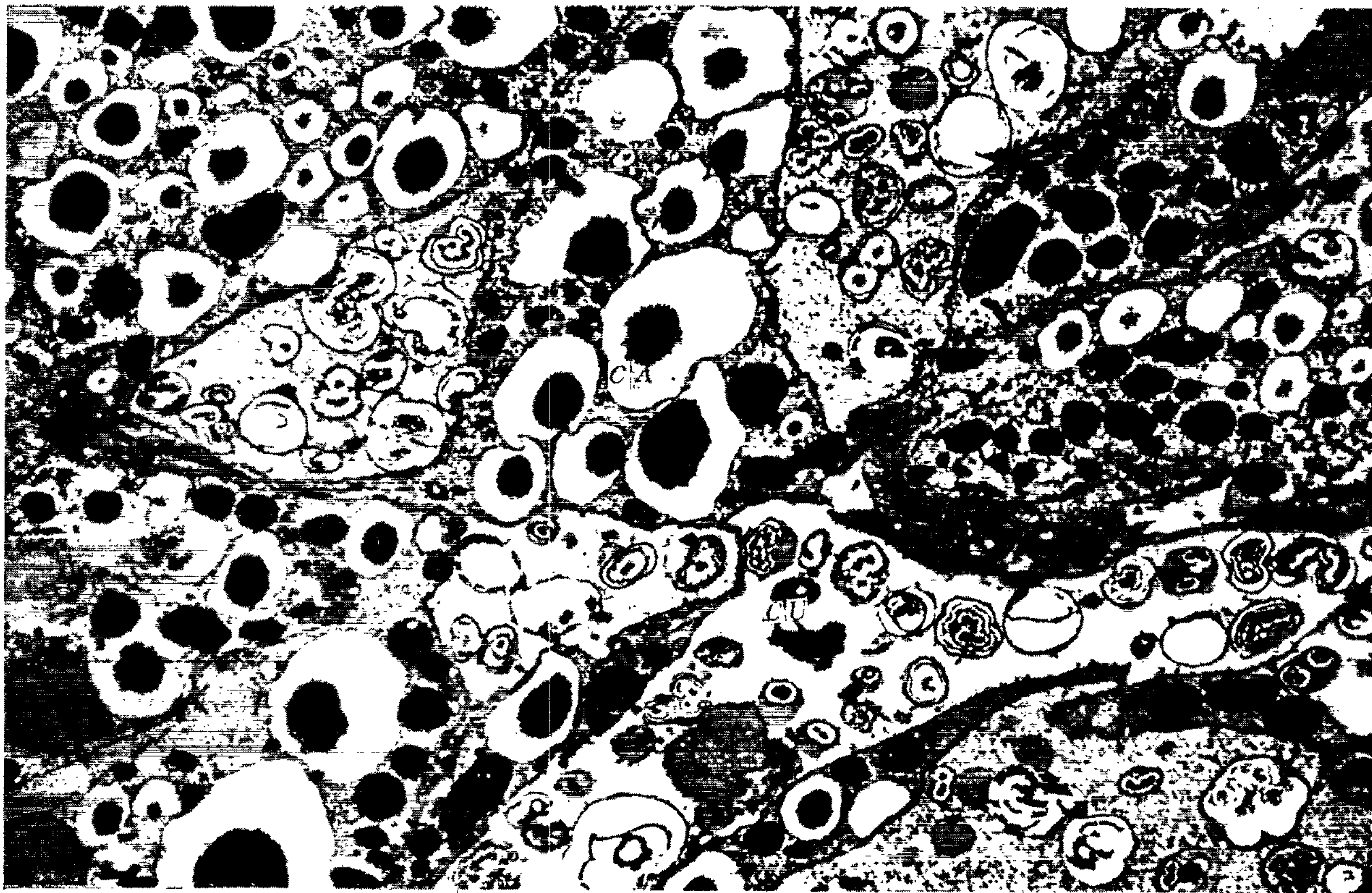
Fig. 3. — Tissu adipeux d'un roi âgé, observé au microscope électronique. Remarquer la multiplicité des sphérocristaux uriques et la variabilité des cellules à urates.



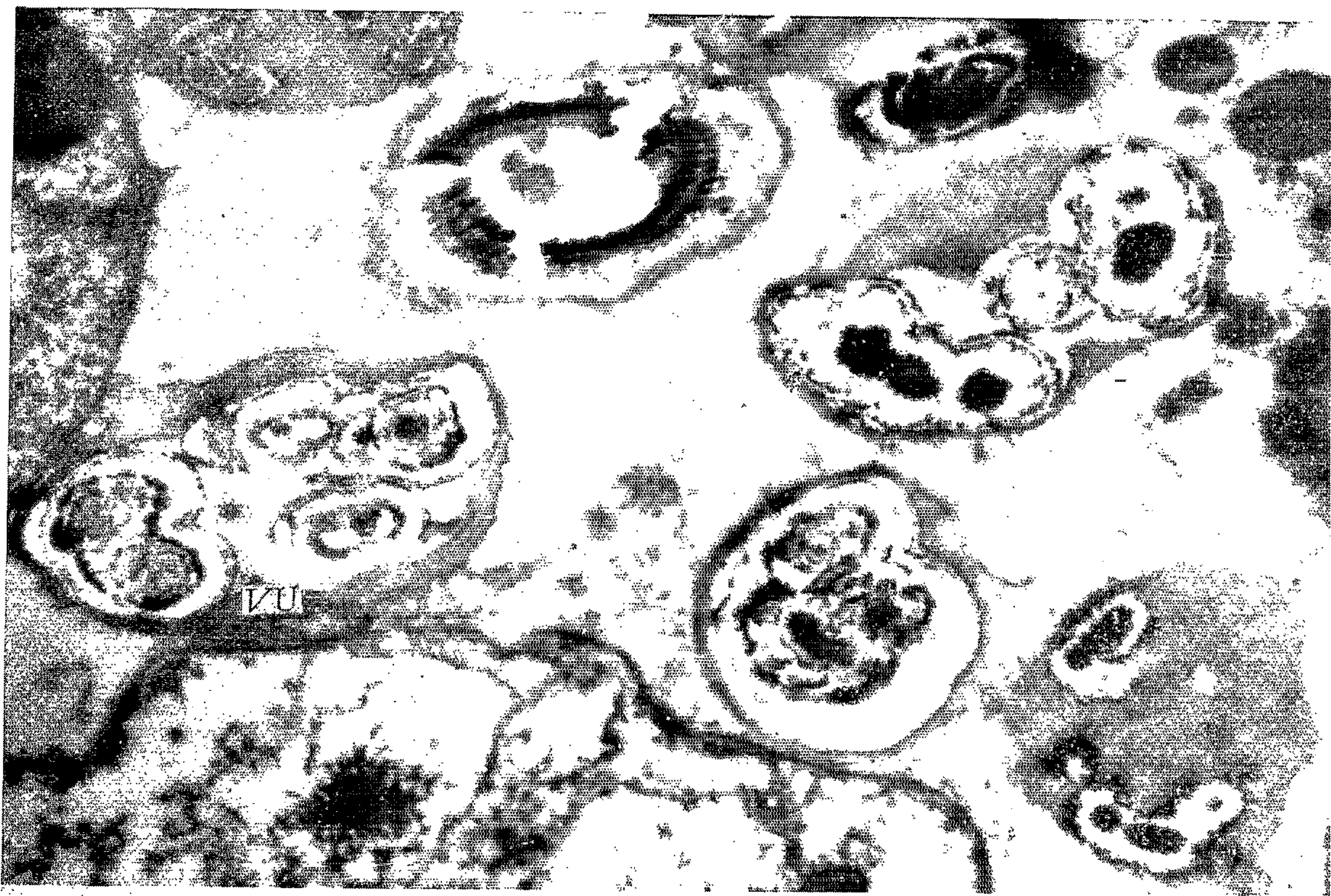

1




2




3




4




5




6

PLANCHE II.

Fig. 4. — La cellule à urate chez un roi âgé observée au microscope électronique, montrant les différents types des sphérocristaux uriques.

Fig. 5. — La cellule à urates d'un sexué mâle (Carnoy, noir Soudan B). Remarquer les zones concentriques des urosphérites.

Fig. 6. — Aspect d'un urosphérite chez une nymphe du dernier stade.

(*) Séance du 18 février 1963.
(1) J. H. FABRE, *Ann. Sc. Nat.*, 4, VI, 1856.
(2) L. CUÉNOT, *Arch. Biol.*, 14, 1896, p. 223-341.
(3) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 174.
(4) GABE et NOIROT, *Bull. Sc. Zool. Fr.*, 25, nos 5 et 6, 1961.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*,
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Transplantation de noyaux triploïdes dans l'œuf du Triton* Pleurodeles waltlii *Michah. Développement de larves viables.* Note (*) de MM. **Louis Gallien**, **Bertrand Picheral** et **Jean-Claude Lacroix**, présentée par M. Robert Courrier.

Des noyaux blastuléens triploïdes de *Pleurodeles waltlii* obtenus après choc thermique d'œufs frais pondus, ont été transplantés dans des cytoplasmes ovulaires de la même espèce. L'œuf récepteur était préalablement activé et son pronucleus femelle détruit. Des germes viables ont été obtenus. Analyse des résultats de l'expérience.

La méthode de transplantation de noyaux permet d'étudier par une voie nouvelle les phénomènes de l'hétéroploïdie expérimentale chez les Amphibiens. Dans une première série de recherches, nous avons pratiqué la transplantation de noyaux triploïdes dans l'œuf du Triton *Pleurodeles waltlii*. Chez cette espèce le nombre diploïde ($2n$) est de 24 chromosomes (*fig.* 1).

Le principe de l'opération est le suivant. Un lot d'œufs est soumis, dans les 10 mn qui suivent la ponte, à un choc thermique (+ 1°/+ 2° pendant 10 h). Ce traitement a pour résultat de provoquer une structure triploïde dans une forte proportion des œufs traités [(1), (2)]. Ces œufs, élevés jusqu'au stade blastula, fourniront après dissociation le lot des cellules isolées, dont le noyau sera transplanté.

Les œufs destinés à recevoir un noyau triploïde sont obtenus d'une femelle, à maturité sexuelle, mais vierge, dont la ponte est provoquée par injection d'hormone gonadotrope hypophysaire. L'œuf récepteur est activé par la décharge d'un condensateur (3), puis soumis à un flux de rayons ultraviolets qui détruit le pronucleus femelle (4). Dans un troisième temps, l'œuf ainsi préparé reçoit un noyau triploïde. La transplantation est effectuée au micromanipulateur (*fig.* 5).

Les œufs opérés sont ensuite élevés. Il y a dans ces opérations une mortalité notable. Les larves qui après l'éclosion parviennent à la prise de nourriture (stade 38 de la table Gallien-Durocher) (5), sont analysées quant à leur constitution chromosomique. L'extrémité de la queue est coupée, puis traitée par la méthode de coloration à l'orcéine, associée à un écrasement sur lame (6).

Explication des figures.

Fig. 1 : Métaphase diploïde, $2n = 24$; Fig. 2 : Métaphase triploïde, $3n = 36$;
Fig. 3. : Métaphase tétraploïde, $4n = 48$; Fig. 4 : Métaphase aneuploïde, $4n - 1 = 47$;
Fig. 5 : Transplantation d'un noyau. A l'extrémité de la micropipette qui va pénétrer dans l'œuf, le noyau apparaît comme une petite masse sombre au sein du cytoplasme clair de la cellule donneuse. Les cellules de la blastula dissociée, destinées à être prélevées pour l'opération sont éparses sur le fond de la coupelle.


1
2
3
4
5
20µ
1mm

Dans ces conditions on peut dissocier et analyser les effets dus au choc thermique qui s'exercent à la fois sur le cytoplasme et le noyau de l'œuf choqué, puisqu'on transplante un noyau triploïde dans un cytoplasme normal. Par ailleurs un noyau triploïde est par là même marqué et permet d'affirmer la réussite de la transplantation. Enfin, à condition d'utiliser les noyaux d'une même blastula, on opère sur un clone nucléaire et l'on obtiendra des isojumeaux multiples, dont la nature du sexe et des chromosomes sexuels sont d'un intérêt particulier.

Protocole expérimental. — *Origine des noyaux transplantés.* — Après choc thermique d'une ponte émise par une seule femelle, huit blastulas sont retenues. Quatre d'entre elles (lots A, B, C, D) sont utilisées comme donneuses de noyaux présumés triploïdes, les quatre autres sont élevées comme témoins.

*Origine des œufs récepteurs d'un noyau.* — Il s'agit des œufs d'une seule femelle traitée comme il est indiqué ci-dessus. Après la transplantation, une partie des larves des lots considérés est conservée pour une étude ultérieure de la sexualité des individus, cependant que quatorze larves sont analysées pour établir le degré de ploïdie.

Résultats :

| Lots donneurs de noyaux pour la transplantation. | Nombre d'œufs récepteurs. | Nombre d'œufs récepteurs segmentés (blastula). | Nombre de larves atteignant le stade 38 (prise de nourriture). | Nombre de larves | | Degré de ploïdie. | Observations. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | élevées. | étudiées (caryotype). | | |
| A............ | 47 | 32 | 1 | – | 1 | $3n$ (36) | |
| B............ | 58 | 42 | 15 | 7 | 8 | 6 à $3n$ (36)<br>1 à $4n$ (48)<br>1 à $4n-1$ (47) | *Fig.* 3 et 4 |
| C............ | 48 | 28 | 10 | 7 | 3 | 2 à $3n$ (36)<br>1 à $3n-1$ (35) | *Fig.* 2 |
| D............ | 22 | 14 | 2 | – | 2 | 2 à $3n$ (36) | |
| Totaux.... | 175 | 116 | 28 | 14 | 14 | 11 à $3n$ (36)<br>1 à $4n$ (48)<br>1 à $4n-1$ (47)<br>1 à $3n-1$ (35) | |

Analyse des résultats. — De l'expérience rapportée, les faits suivants se dégagent.

La comparaison des pourcentages de réussite, dans la transplantation de noyaux diploïdes, avec celle de noyaux triploïdes, montre que ces derniers ont la même capacité pour organiser un cytoplasme ovulaire ([7]). Un noyau triploïde greffé a qualité de noyau marqueur. Il autorise à conclure à la valeur de la méthode de transplantation nucléaire. Dans nos expériences les quatre blastulas éprouvées étaient triploïdes. La sexualité des isojumeaux mis en élevage pourra être étudiée.

Deux résultats appellent une discussion. Dans le lot B une des larves était tétraploïde (4 n). Ceci signifie qu'un noyau transplanté, qui selon toute vraisemblance était triploïde, aboutit après son transfert à la constitution d'un noyau 4 n.

Sur la base de faits du même ordre déjà signalés [(8), (9)], il est probable que dans ce cas le pronucleus femelle de l'hôte, n'ayant pas été détruit lors de l'irradiation ultraviolette, a pu participer à la constitution du noyau reconstitué dans le germe récepteur. La même observation vaut pour l'individu $4n-1$. Pour celui-ci et pour l'individu $3n-1$, il est probable que l'absence d'un chromosome résulte de la perte de ce dernier au cours de l'opération même du transfert. En effet pour ces deux individus le caryotype de toutes les mitoses analysées s'est révélé absolument identique. L'élévation du degré de ploïdie d'un noyau greffé est particulièrement importante à considérer. La réalisation systématique et l'analyse du phénomène sont l'objet de recherches en cours.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) L. Gallien, *J. Embr. exp. Morph.*, 7, 1959, p. 380-393.
(2) J. Cl. Beetschen, *Bull. Biol. France et Belgique*, 94, 1959, p. 13-127.
(3) J. Signoret et J. Fagnier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4079.
(4) J. Signoret et B. Picheral, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1150.
(5) L. Gallien et M. Durocher, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, 1957, p. 97-114.
(6) H. G. Callan et L. Lloyd, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B. 243, 1960, p. 135-219.
(7) B. Picheral, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2509.
(8) St. Subtelny et C. Bradt, *Dev. Biol.*, 2, 1960, p. 393-407.
(9) T. R. Elsdale, J. B. Gurdon et M. Fischberg, *J. Embr. exp. Morph.*, 8, 1960, p. 437-444.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Modifications du comportement sexuel chez des descendants de Rats traités par un inhibiteur des monoamine-oxydases.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'administration chronique de 10 mg/kg de niamide pendant des périodes de 6 à 15 mois diminue considérablement la fertilité chez le Rat. Les nouveau-nés se développent bien mais présentent un comportement sexuel anormal : les femelles n'acceptent pas le mâle et pratiquent des simulacres d'accouplement entre elles.

Expérimentant sur un inhibiteur des monoamine-oxydases, le (pyridinyl-4)-1 phényl-8- dioxo-1.6 triaza-2.3.7 octane ou niamide, nous avons montré qu'à côté de ses propriétés bien connues sur le système nerveux, cette substance avait également des retentissements constants sur le système hypophyso-génital.

Lorsque de fortes doses, 60 à 80 mg/kg sont administrées par voie orale, on constate chez les rattes une rapide perturbation du cycle œstral. Après 4 à 5 jours de traitement la majorité des animaux, 70 à 80 %, présentent une tendance à la kératinisation vaginale permanente. La continuation de cette thérapeutique entraîne des modifications régressives de l'ovaire et du tractus génital, ainsi qu'un virage basophile du lobe antérieur de l'hypophyse [2].

Lorsque des animaux ainsi traités sont accouplés on constate une très forte diminution de la fertilité : 8% seulement mettent bas. Les nouveau-nés parurent normaux mais leur nombre trop réduit ne permit pas d'apprécier leurs réactions et leur comportement pendant le développement post-natal [3].

Aussi dans une deuxième série d'observations, les doses de niamide furent réduites à 10 mg/kg, mais le traitement fut poursuivi, selon les groupes, pendant 6 à 15 mois. Dans ces conditions les perturbations du cycle œstral et les modifications hypophyso-ovariennes se retrouvent, elles apparaissent toutefois plus tardivement, un mois après l'institution du traitement et sont aussi moins intenses.

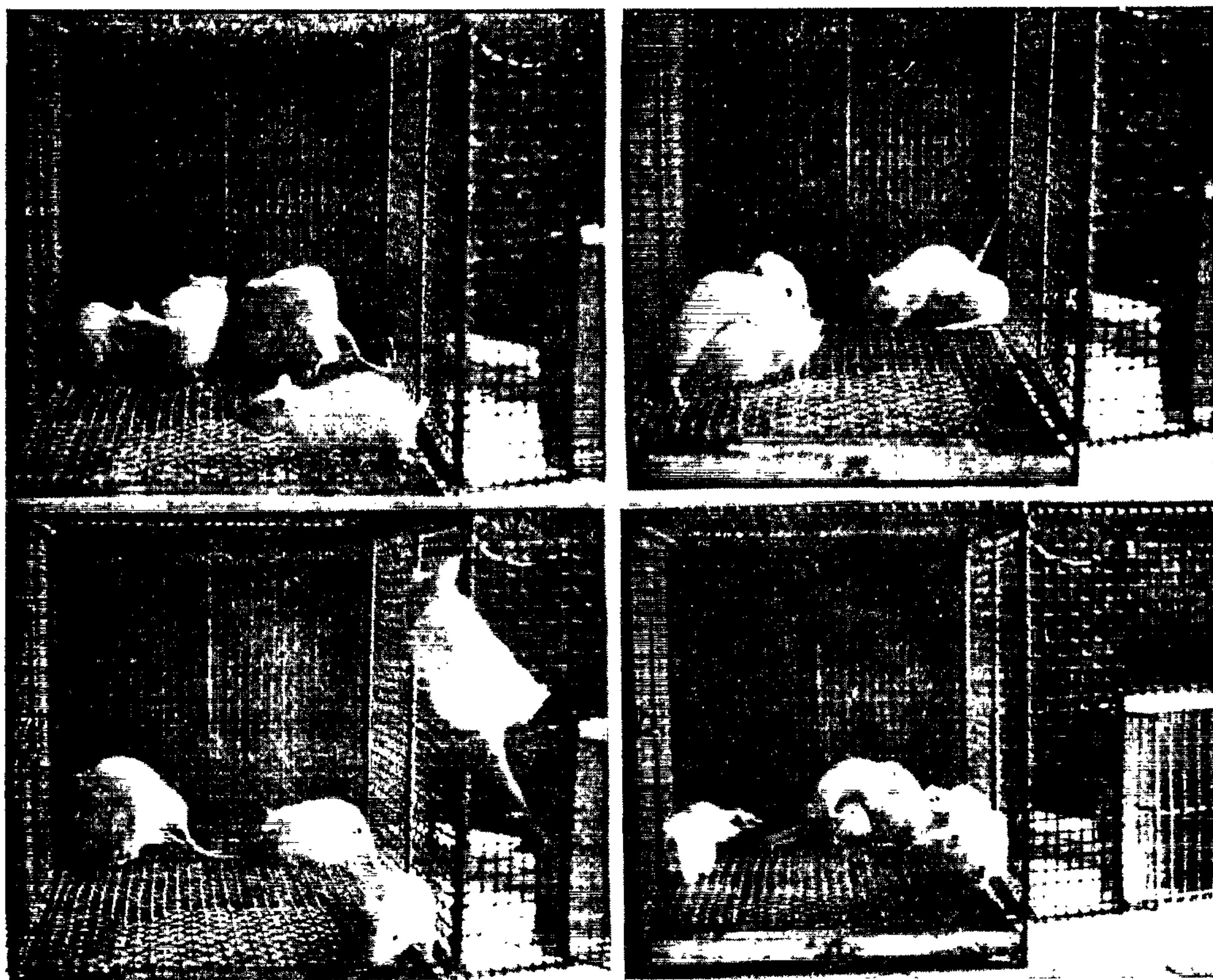
Les croisements qui furent effectués après, 6, 9 et 12 mois montrèrent une forte réduction de la fertilité, 60 à 80 % selon les groupes. Cependant il ne semble pas exister de relation entre la durée du traitement et le pourcentage des avortements.

Le poids des nouveau-nés, de même que leur apparence, était normal. Ils furent élevés par leur mère et à partir du sevrage reçurent dans leur nourriture 5 mg/kg de niamide.

Aucune modification de la croissance et de l'activité spontanée ne fut observée mais à partir du 40e jour les jeunes femelles, isolées des mâles

au moment du sevrage, présentèrent des réflexes d'accouplement (*fig.*). Cet étrange comportement était extrêmement accusé et se traduisait par des simulacres d'accouplement se répétant plusieurs fois par heure.

Apparu 15 jours avant l'ouverture du vagin, ce comportement persista pendant 2 mois environ. Pendant cette période ces femelles n'acceptèrent pas les mâles qui furent introduits dans leur cage. Les essais de croisements furent répétés à 15 jours d'intervalle et les premiers accouplements fertiles furent observés lorsque les femelles eurent 3 mois.



Comportement sexuel de jeunes femelles nées de parents traités par le niamide.

Le niamide s'avère donc capable de déterminer chez la Ratte des modifications hypophyso-génitales avec diminution de la fertilité, de plus il semble également susceptible dans certaines conditions de retentir sur le comportement de la progéniture.

Les effets du Niamide se distinguèrent à ce point de vue de ce que nous avons observé avec d'autres neuroleptiques, comme la réserpine et la déserpidine [(4), (5)]. Ces deux alcaloïdes perturbent également le cycle sexuel et diminuent la fertilité du Rat mais la progéniture ne semble pas affectée par ces alcaloïdes même lorsque ceux-ci sont administrés dans les mêmes conditions que le niamide : c'est-à-dire avant et pendant la gestation ainsi

qu'après la naissance. Aucune modification du comportement ne fut observée chez ces rats qui furent suivis durant trois générations.

Les expériences, faites chez le Rat avec le niamide, tout en réalisant des conditions différentes de celles qui peuvent exister en clinique puisque l'imprégnation médicamenteuse est faite d'une part avant et pendant la gestation et continue après le sevrage, fournissent une indication des retentissements possibles de ce neuroleptique.

Les modifications du comportement observées conduisent à se demander si l'utilisation excessive de certains neuroleptiques pendant la grossesse n'est pas susceptible de présenter des inconvénients pour la descendance.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Christiane Delbarre.

(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3882.

(3) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Chemotherapia*, 4, 1962, p. 304.

(4) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 487.

(5) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 587.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le lactose, facteur indispensable, agit comme un inhibiteur du métabolisme énergétique.* Note de M. **Paul Louis Fournier** et M^{lle} **Yvonne Dupuis** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le lactose préserve le jeune Rat de divers troubles consécutifs à la carence physiologique en calcium. Des inhibiteurs du métabolisme énergétique, le fluoroacétate ou le fluorure de sodium, jouent le même rôle.

Les altérations fonctionnelles qui accompagnent, chez le Rat, une déficience en calcium consistent en des anomalies de la morphologie des os longs et de certaines glandes endocrines, ainsi que dans des perturbations de la composition du sang et de l'excitibilité neuromusculaire. Ces troubles peuvent être observés lorsque cette déficience résulte d'une carence matérielle en calcium, la ration alimentaire étant insuffisamment pourvue en cet élément. Mais on observe des troubles assez semblables lorsque la ration offre le calcium dans les conditions de quantité et d'équilibre les meilleures. Ces troubles résultent alors, non d'une carence matérielle, mais d'une carence fonctionnelle, le régime ne comportant pas les facteurs indispensables à l'utilisation du calcium [2]. De nombreux corps, tels la vitamine D [3] ou l'un des nombreux « composés de structure » dont le lactose est le type [[4], [5]] sont ces facteurs indispensables dont la présence dans le régime du jeune Rat prévient l'apparition des anomalies et perturbations consécutives à un défaut d'utilisation calcique.

Comment agissent ces composés de structure dont le caractère indispensable indique qu'ils doivent remplir une fonction importante ? D'entre diverses considérations relatives à leur mode d'action, retenons que ces composés semblent moins aisément utilisables que les composés énergétiques. Cette hypothèse d'une activité remarquable en rapport avec une difficulté d'emploi a conduit à diverses observations [6].

D'autres faits étaient-ils en faveur d'une action métabolique des composés de structure ? L'ingestion de l'un quelconque de ces composés provoque l'élévation de la concentration de l'urine en divers acides du cycle de Krebs [7]. La teneur du sérum sanguin en acide citrique est augmentée sous l'influence de l'administration de lactose [8]. Signifiaient-ils, ces faits, autre chose qu'une neutralisation d'un calcium plus abondant dans les tissus et *excreta* de l'animal ?

En 1961, Wasserman observait que des inhibiteurs, à l'égal du lactose, améliorent l'absorption intestinale du calcium [9]. D'autres auteurs notent l'effet curatif du fluoroacétate de sodium sur le rachitisme expérimental [10]. Par ailleurs, on peut suspecter quelque analogie fonctionnelle entre le fluorure de sodium et le lactose, qui, l'un et l'autre, selon la dose, peuvent être tenus pour indispensables ou dangereux.

Ces considérations conduisent à comparer les effets d'inhibiteurs du métabolisme énergétique, le fluoroacétate et le fluorure de sodium, à l'action du lactose, dans le domaine où ce dernier manifeste au mieux son caractère indispensable.

*Conditions expérimentales.* — Trente-deux rats albinos de l'élevage du laboratoire sont répartis, dès le sevrage, en quatre lots semblables. Ceux du lot « témoin » reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon de blé, 69,5; huile d'arachide, 8; caséine purifiée, 18; mélange salin, 3; mélange vitaminique, 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; $O_2Ti$, 0,5. Ce régime renferme 0,6 % de calcium, 0,36 % de phosphore et 0,004 % de fluorure de sodium. Les régimes des lots « lactose » et « fluorure de sodium » ne diffèrent respectivement du régime témoin que par la substitution de 12 % de lactose à une proportion équivalente d'amidon, ou par l'adjonction de 0,02 % de fluorure de sodium. Les rats du lot « fluoroacétate » ingèrent le régime témoin; il leur est injecté, en deux fois par jour, une solution de fluoroacétate de sodium à raison de 0,5 mg par kilogramme d'animal.

L'expérience dure deux semaines à la fin desquelles le comportement de chaque animal est observé par la détermination de la teneur des urines en acide citrique, par le dosage du calcium dans le sang prélevé par incision de la queue, par la mesure de l'excitabilité neuromusculaire.

| | | Témoin. | Lactose. | Fluorure. | Fluoroacétate. |
|---|---|---|---|---|---|
| *Acide citrique urinaire* (mg/j) : | | | | | |
| Moyennes | | 2,6 | 5,8 | 7,3 | 7 |
| Valeurs extrêmes | | 2; 3,8 | 5,2; 6,9 | 5,8; 10,3 | 6,2; 8,7 |
| *Calcium sérique* (mg/l) : | | | | | |
| Moyennes | | 55 | 92 | 94 | 90 |
| Valeurs extrêmes | | 48; 71 | 87; 101 | 90; 102 | 81; 97 |
| *Chronaxie* (mμF) : | | | | | |
| Extension | Moyennes | 65 | 25 | 27 | 23 |
| | Valeurs extrêmes | 60; 71 | 23; 26 | 22; 29 | 20; 27 |
| Flexion | Moyennes | 73 | 44 | 48 | 42 |
| | Valeurs extrêmes | 65; 85 | 40; 47 | 45; 49 | 40; 45 |

*Résultats.* — L'urine des rats du lot « témoin », dont le régime ne comporte pas de lactose, ni d'inhibiteur, renferme peu d'acide citrique, comparée à celle des animaux des autres lots.

On note l'hypocalcémie précoce et profonde de tous les rats du lot « témoin ». Par contre, la calcémie des animaux des trois autres lots, comprise en moyenne entre 90 et 95 mg/l, doit être, compte tenu de l'âge ([4]), considérée comme normale.

La chronaxie est normale chez les rats dont le régime renferme du lactose, du fluorure ou du fluoroacétate de sodium. En revanche, les fortes valeurs des chronaxies de flexion et d'extension de tous les animaux

du lot « témoin » témoignent du dérèglement de l'excitabilité neuromusculaire ([11]).

Qu'on en juge par le dosage de l'acide citrique urinaire, par la teneur du sérum en calcium ou d'après la mesure de la chronaxie, le comportement de l'animal est pareillement normalisé par la présence dans le régime de lactose, de fluorure ou de fluoroacétate de sodium.

*Discussion.* — De cet ensemble d'observations, toutes concordantes, se dégage ce fait que le lactose, facteur indispensable de l'utilisation du calcium, a les mêmes effets que le fluoroacétate ou le fluorure de sodium, généralement considérés comme des poisons.

Ce rôle de facteur exogène indispensable, le lactose ne l'exerce pas de façon spécifique puisque de nombreux autres corps dits « composés de structure » peuvent aussi bien le jouer. Que le fluoroacétate, le fluorure présentent les mêmes propriétés que le lactose, souligne encore la non spécificité de son action en même temps qu'apparaît une indication de son mode d'action.

Le fluoroacétate, le fluorure sont tous deux, à des titres divers, des inhibiteurs du métabolisme énergétique. Abstraction faite des résultats précédents, demandons-nous si le lactose peut inhiber le métabolisme énergétique. Deux raisons permettent de l'affirmer :

1° Le lactose et les autres composés de structure accroissent les quantités de calcium absorbé, circulant, retenu. Et il est connu que cet accroissement de la concentration des tissus et organes en calcium peut inhiber certaine étape enzymatique du cycle de Krebs ([12]).

2° Un processus d'inhibition conduit à la galactosémie du nourrisson, maladie congénitale causée par une déficience de l'enzyme responsable de l'isomérisation en glucose-phosphate du galactose-phosphate provenant des premiers stades de l'utilisation du lactose. Du seul fait de son accumulation, le galactose-phosphate perturbe dangereusement l'utilisation du glucose.

Présentement, il semble que l'effet inhibiteur du lactose se comprenne mieux d'après cette sorte de compétition métabolique directe entre divers composés glucidiques que par un accroissement réel mais inexpliqué de la concentration des tissus en calcium, les deux explications n'étant peut-être pas incompatibles.

Les divers oses et leurs dérivés que leur activité sur l'absorption et la rétention du calcium a permis de grouper en « composés de structure », puis de promouvoir au rang de facteurs indispensables paraissent tous répondre à deux caractéristiques importantes : ils semblent tous phosphorylables, ils sont moins aisément métabolisables que les glucides énergétiques. Ce dernier caractère, le galactose le manifeste exagérément chez le galactosémique. Ne pourrait-on pas retenir, comme hypothèse de travail, que par sa seule présence à l'état de dérivé phosphorylé, un composé de

structure puisse exercer mesurément une certaine contrainte sur le métabolisme énergétique ?

L'effet inhibiteur de très nombreux corps est trop connu pour que le fait de rattacher l'action du lactose à des phénomènes d'inhibition puisse vraiment paraître insolite. Que, contrairement à la plupart de ces corps, le lactose soit un composé éminemment naturel ne saurait être objecté : d'une part, des antibiotiques sont des inhibiteurs naturels; d'autre part, certains isomères optiques non naturels, le L-xylose par exemple, peuvent être, au même titre que le lactose, considérés comme des facteurs indispensables de l'utilisation calcique.

Il demeure que le fait dominant qui se dégage de la longue suite de nos expériences semble paradoxal. Par essence, l'inhibiteur est le corps qui, en perturbant le fonctionnement de l'organisme, entrave sa croissance ou sa multiplication. Bien au contraire, l'effet inhibitant du lactose, sorte de frein exogène, nécessaire, automatique du métabolisme énergétique, s'inscrirait parmi les phénomènes indispensables au fonctionnement normal de l'organisme.

(1) Avec la collaboration de Mme J. Gambier et de Mlle H. Saussay.
(2) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.
(3) H. Steenbock et D. C. Herting, *J. Nutr.*, 57, 1955, p. 449.
(4) P. Fournier et Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3573.
(5) Y. Dupuis et P. Fournier, *Lactose and the absorption of calcium and strontium*, conférence faite le 15 mai 1962, à paraître dans *The transfer of calcium and strontium across biological membranes*; R. H. Wasserman, *Academic Press*, Inc. New York, 1963 (sous presse).
(6) P. Fournier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3744.
(7) P. Fournier et A. Digaud, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 143.
(8) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3427.
(9) R. H. Wasserman, Communication personnelle.
(10) L. Tessari et G. Spina, *Int. Z. Vitaminf.*, 30, 1959, p. 36.
(11) H. Mazoue, Y. Dupuis, P. Chauchard et P. Fournier, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1596.
(12) F. Breusch et R. Tulus, *Arch. Biochem.*, 9, 1946, p. 305.

(*Physiologie des Vitamines*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'action « progestomimétique » du propionate de testostérone chez le Hamster doré ovariectomisé.* Note (*) de M. **Jean-Claude Czyba**, présentée par M. Robert Courrier.

Un traitement hormonal associant le benzoate d'œstradiol et le propionate de testostérone, dans le rapport 1/10 000, chez le Hamster doré ovariectomisé, permet la réalisation du déciduome expérimental traumatique.

La testostérone et ses esters exercent sur l'utérus un effet comparable à celui de la progestérone. Courrier et Gros ([1]) chez la Chatte, Korenchevsky ([2]), puis Aschheim et Varangot ([3]) chez la Ratte, Phelps, Burch et Ellison ([4]) chez le Cobaye ont montré l'hypertrophie de l'endomètre et la prolifération glandulaire obtenues par des injections d'hormone mâle. Klein et Parkes ([5]), chez la Lapine, ont pu induire, par la testostérone, la formation de la dentelle utérine de Bouin et Ancel. Mac Keown et Zuckermann ([6]), puis Parkes et Zuckermann ([7]) ont précisé que l'action progestative de la testostérone, faible chez la Ratte et la Souris castrées ou hypophysectomisées, était due essentiellement à la transformation des corps jaunes cycliques inactifs en corps jaunes fonctionnels.

L'hormone mâle possède donc un pouvoir « progestomimétique » (Courrier), direct ou indirect, qui se traduit par certaines modifications progestatives de l'endomètre, mais ne permet, chez les espèces considérées, ni le maintien de la gestation en l'absence de corps jaunes, ni même la réalisation du déciduome expérimental. La réaction déciduale est encore considérée comme le test morphologique spécifique du conditionnement par la progestérone.

Dans le but d'apporter une contribution à l'étude des rapports entre les hormones sexuelles, nous avons recherché l'action de la testostérone sur l'endomètre du Hamster doré.

*Action du propionate de testostérone.* — Six femelles adultes, ovariectomisées depuis huit jours, ont reçu des injections sous-cutanées quotidiennes de 2 à 15 mg de propionate de testostérone ([8]) en solution huileuse. Le quatrième jour de ce traitement, l'endomètre a été traumatisé par la mise en place d'un fil de coton dans la lumière d'une corne utérine. Les injections ont été poursuivies jusqu'à la veille du sacrifice des animaux, c'est-à-dire pendant neuf jours. Le dixième jour l'utérus a été prélevé pour être l'objet d'un examen histologique sur coupes pratiquées en série.

EXPLICATION DES FIGURES,

Fig. 1. — Hypertrophie de l'endomètre chez le Hamster traité par le propionate de testostérone. (Objectif Leitz 10 : 1.)

Fig. 2. — État progestatif de l'endomètre, précédant la décidualisation, chez le Hamster traité par la progestérone. (Objectif Leitz 10 : 1.)



Fig. 1.

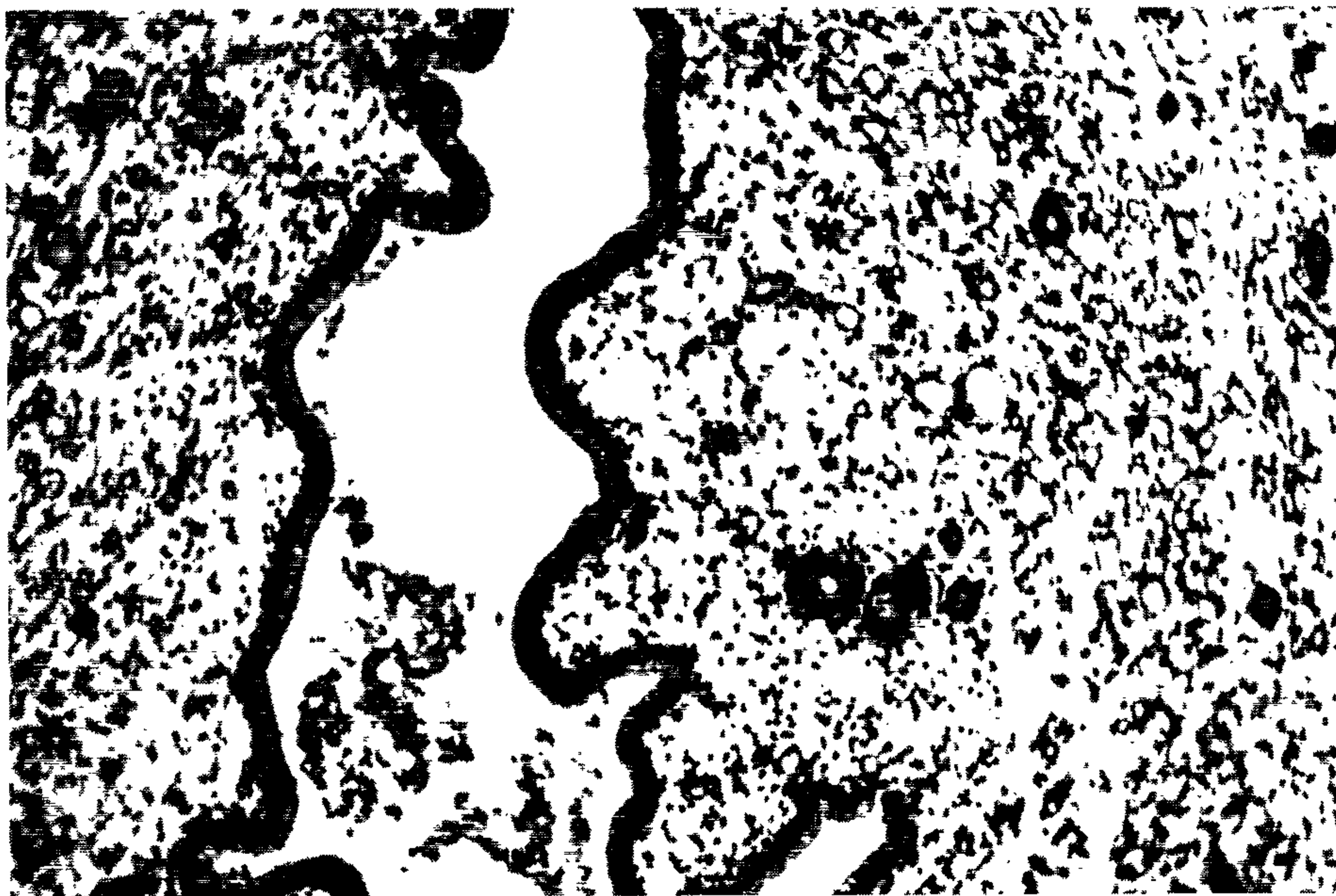


Fig. 2.

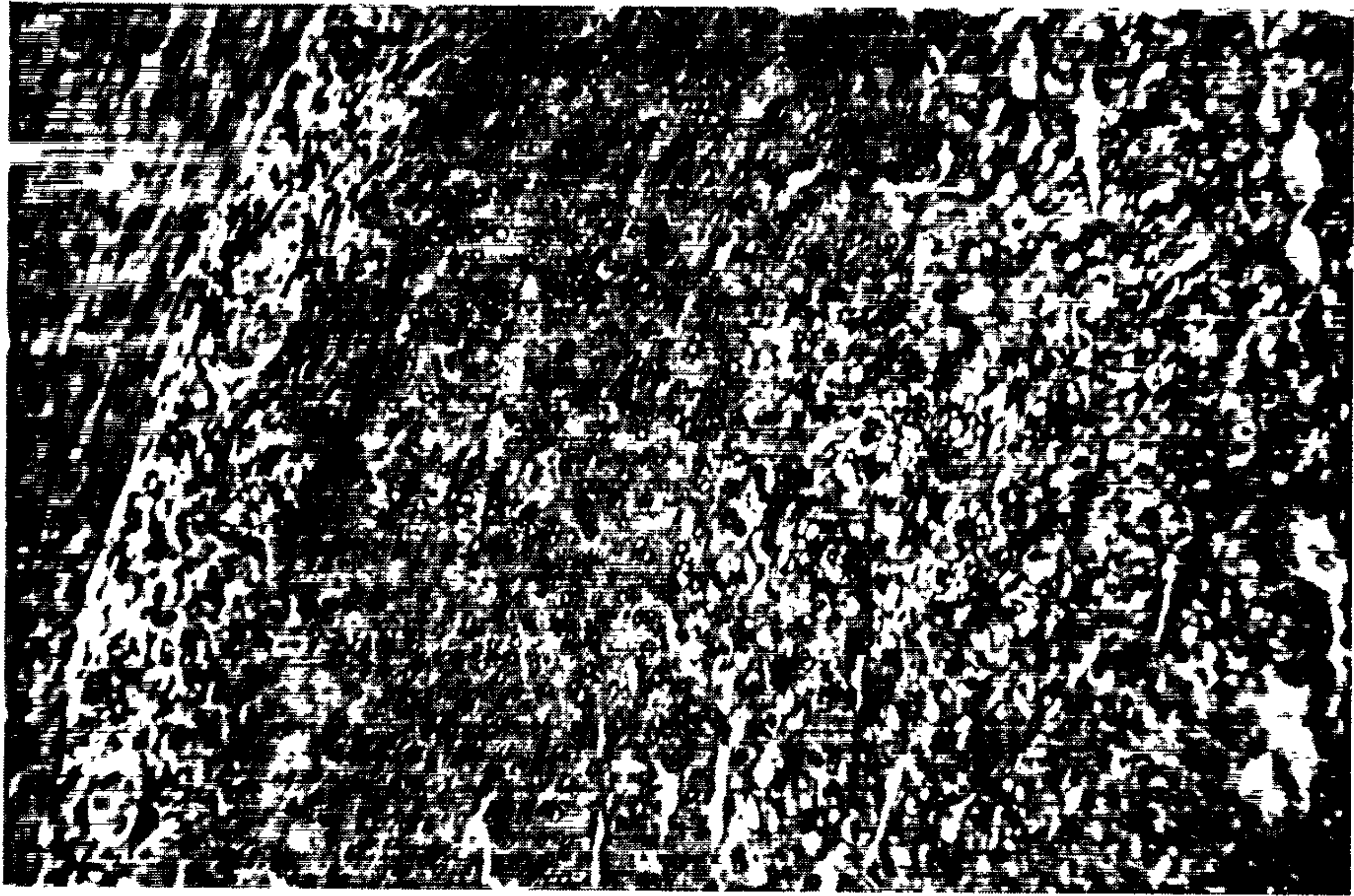


Fig. 3.

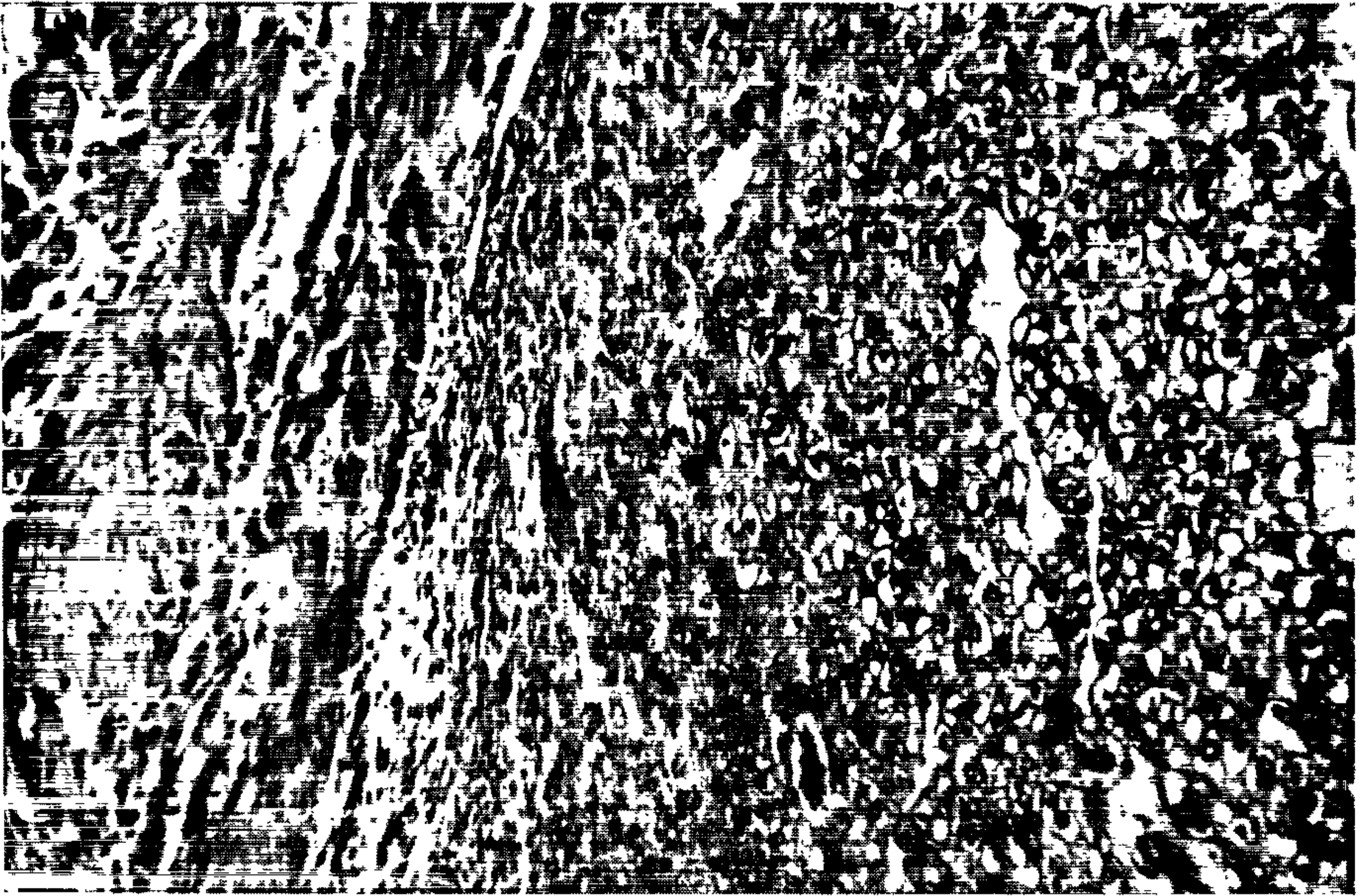


Fig. 4.

Fig. 3. — Déciduome chez le Hamster, au 10e jour d'un traitement associant le benzoate d'œstradiol au propionate de testostérone. (Objectif Leitz 10 : 1.)

Fig. 4. — Déciduome chez le Hamster au 10e jour d'une phase œstroprogestéronique artificielle. (Objectif Leitz 10 : 1.)

Dans tous les cas, nous avons observé une forte hypertrophie de l'endomètre accompagnée d'une importante vasodilatation et d'un œdème interstitiel (*fig.* 1); ces phénomènes évoquent exactement la transformation progestative de l'endomètre, chez le Hamster traité par 1 mg par jour de progestérone, avant que n'apparaissent les premières cellules déciduales (*fig.* 2).

*Addition d'œstrogène au propionate de testostérone.* — Six autres femelles ont subi un traitement analogue. Seul le conditionnement hormonal a été modifié : injections quotidiennes de 5 mg de propionate de testostérone et 0,5 μg de benzoate d'œstradiol ([8]) (rapport Oe/T = 1/10 000).

Dans toutes les cornes utérines traumatisées se sont développés des déciduomes, tantôt de taille moyenne (*fig.* 3), tantôt de grande taille. Ces réactions sont tout à fait comparables à celles qu'on obtient à l'aide d'un traitement par la progestérone seule ou associée au benzoate d'œstradiol (*fig.* 4).

*Discussion des résultats.* — Comme chez la Chatte, la Ratte, la Souris, le Cobaye et la Lapine, l'endomètre du Hamster doré réagit à l'administration de propionate de testostérone par des modifications de type progestatif : hypertrophie, œdème et congestion.

L'adjonction de petites doses d'œstrogène au propionate de testostérone permet d'aboutir à un résultat qui n'a jamais été obtenu chez les espèces précédentes : la réalisation constante du déciduome expérimental traumatique. La réaction déciduale se développe de la même façon qu'au cours d'une phase œstroprogestéronique artificielle et ne peut donc plus être considérée comme un test absolument fidèle d'activité lutéinique.

(*) Séance du 25 février 1963.
([1]) R. Courrier et C. Gros, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 921.
([2]) V. Korenchevsky, *Brit. Med. J. i. i.*, 1937, p. 896.
([3]) S. Aschheim et J. Varangot, *C. R. Soc. Biol.*, 130, 1939, p. 827.
([4]) D. Phelps, J. C. Burch et E. T. Ellison, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 458.
([5]) M. Klein et A. S. Parkes, *Proc. Roy. Soc.*, B, 121, 1937, p. 575.
([6]) T. Mac Keown et S. Zuckermann, *Proc. Roy. Soc.*, B, 124, 1937, p. 362.
([7]) A. S. Parkes et S. Zuckermann, *J. Physiol.*, 93, 1938, p. 16 P.
([8]) Les laboratoires Roussel nous ont fourni ce produit.

(*Chaire d'Histologie et Embryologie, Faculté de Médecine, Lyon.*)

BIOLOGIE. — *Survie et activité des gonades et de la glande androgène des mâles d'*Orchestia gammarella *en culture organotypique.* Note (*) de M^me^ **Josette Berreur-Bonnenfant**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des gonades mâles et des glandes androgènes d'*Orchestia gammarella* ont été cultivées sur milieu solide contenant une solution salée et du jus d'embryon, technique inspirée de celle de Wolff et Haffen pour les Vertébrés. Les gonades conservent la même activité que celles demeurées en place dans l'animal. Non seulement les spermatocytes évoluent en spermatozoïdes mais on note une activité de la zone germinative. Les glandes androgènes gardent une faculté de fonctionnement pendant au moins 5 jours.

Les cultures organotypiques d'Invertébrés marins sont jusqu'ici peu nombreuses. Pantin [1] a explanté des muscles de divers Crustacés Décapodes et plus récemment Sengel [2] a cultivé avec succès des fragments de lamelles branchiales de Mollusque, l'ovaire et l'organe cardiopéricardique d'un Tunicié.

Le biais de la culture de tissu m'a paru intéressant pour résoudre certains problèmes posés par la physiologie sexuelle des Crustacés et

*Résultats portant sur 225 explantations en 10 séries de culture.*

| Nature de l'explant. | Nombre d'explants. | Nombre de jours de culture. | Survie. | %. |
|---|---|---|---|---|
| Testicules | 40 | 4 | 38 | 95 |
| | 40 | 8 | 30 | 75 |
| | 30 | 15 | 19 | 63 |
| | 25 | 30 | 14 | 56 |
| | 20 | 45 | 18 | 40 |
| Glandes androgènes | 10 | 4 | 8 | 80 |
| | 10 | 8 | 6 | 60 |
| | 10 | 15 | 2 | 20 |
| Testicules + glandes androgènes | 20 | 15 | 17 | 85 |
| | 20 | 35 | 13 | 65 |

dont l'étude reste pratiquement impossible par les méthodes habituelles. J'ai pu mettre au point une technique qui a permis pour la première fois la culture de gonades de Crustacés [3].

EXPLICATION DES FIGURES.

Cultures organotypiques de testicules d'*Orchestia gammarella* adultes.

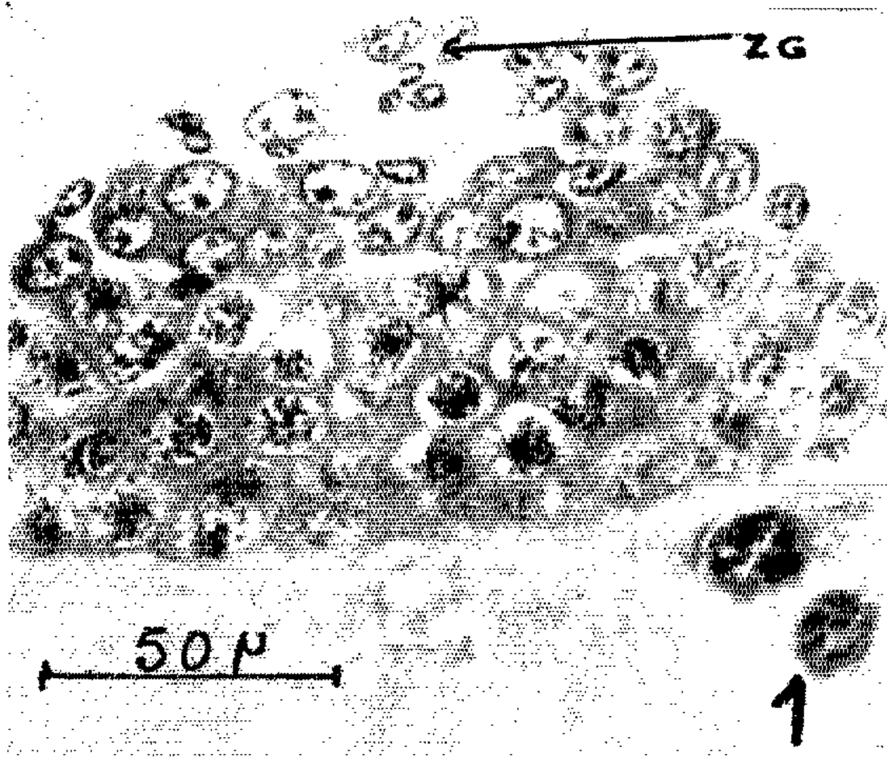
Fig. 1. — Testicule témoin.

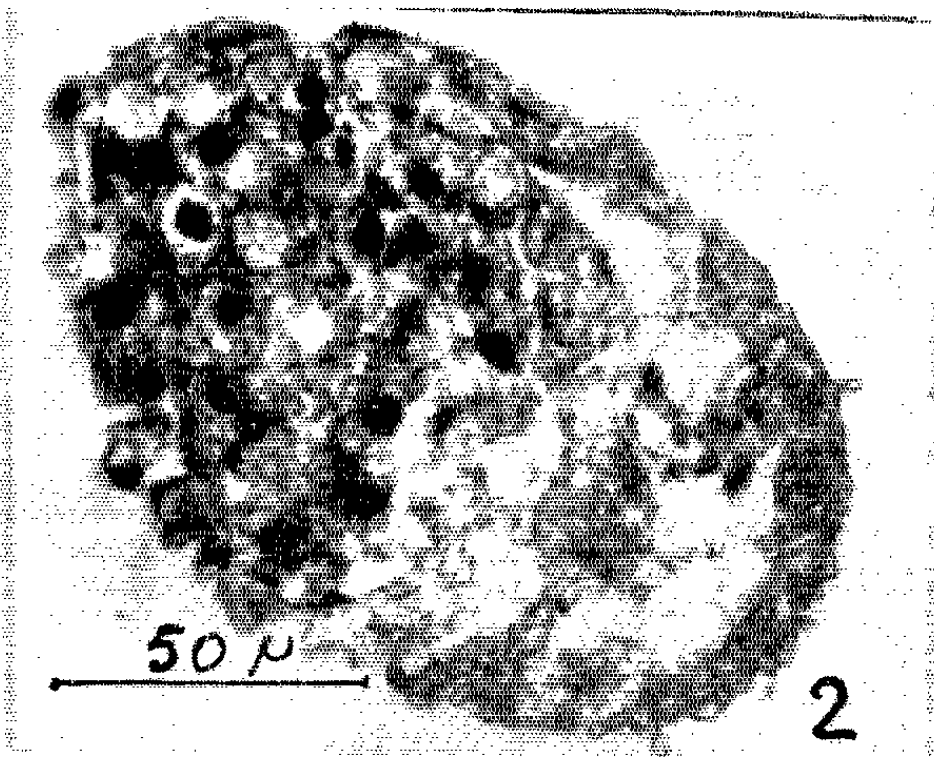
Fig. 2. — Testicule après 7 jours de culture sur milieu C.

Fig. 3. — Testicule après 15 jours de culture sur milieu St C.

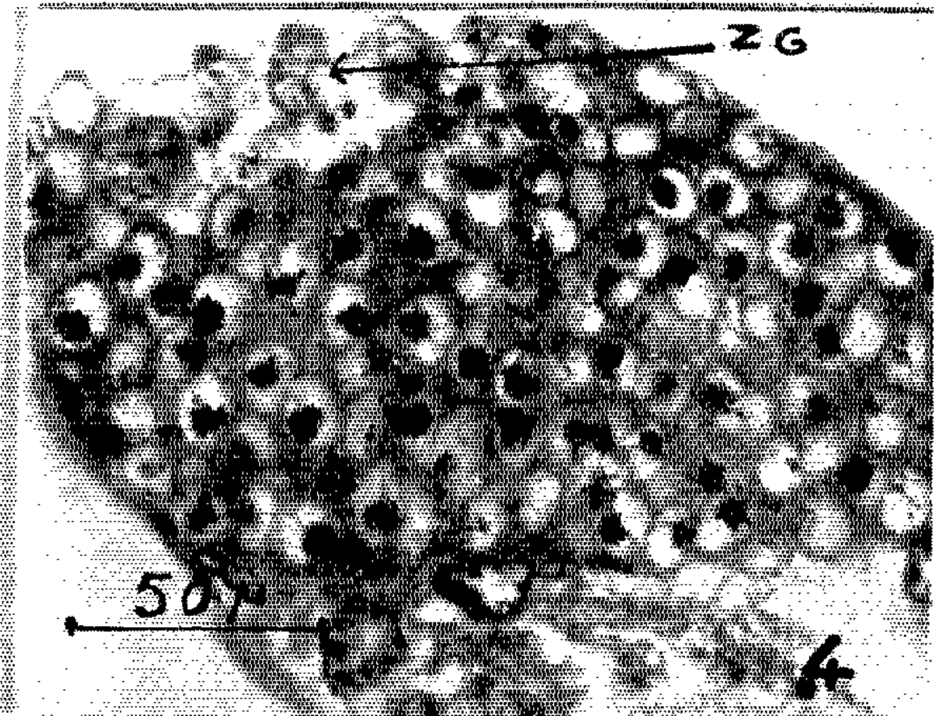
Fig. 4. — Testicule après 30 jours de culture sur milieu St C.

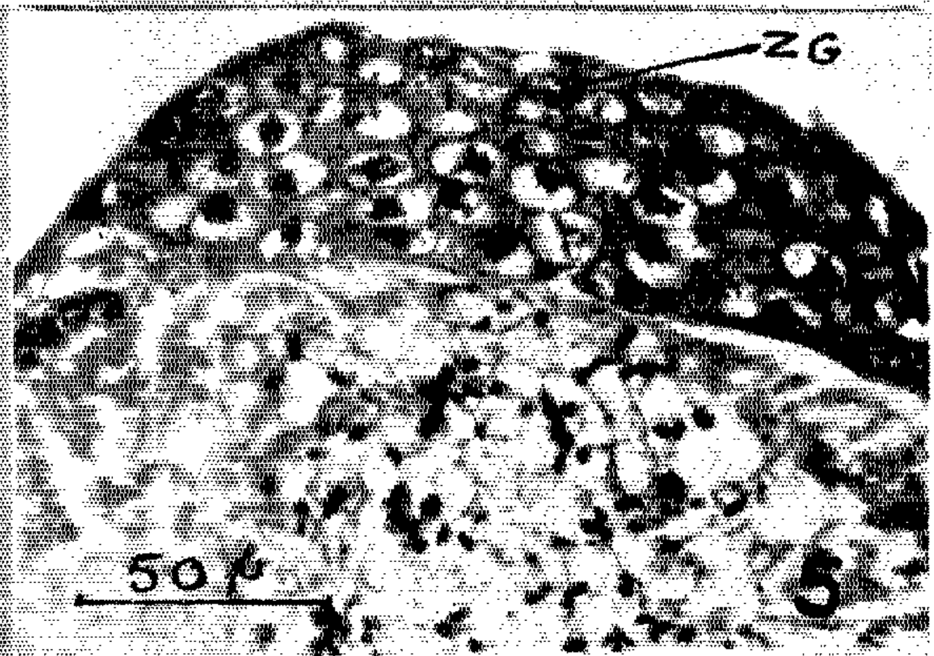
Fig. 5. — Testicule après 30 jours de culture sur milieu St C en présence de glandes androgènes.


ZG
50 µ
1


50 µ
2


100 µ
3


ZG
50 µ
4


ZG
50 µ
5

Mes premiers essais ont porté sur des testicules et des glandes androgènes prélevés sur des mâles adultes fonctionnels. Les deux milieux utilisés C et St C se rapprochent du milieu St de Wolff et Haffen ([4]) après adaptation aux Crustacés.

*Culture de testicules.* — Tous les testicules étudiés survivent sans repiquage ni lavage pendant 4 jours de culture sur l'un ou l'autre milieu. On n'observe aucun essaimage de cellules autour de l'explant. L'intégrité de l'organe est totalement conservée. La survie se caractérise par la conservation de la structure morphologique et histologique de la gonade et la multiplication des cellules par mitose. Les cycles spermatogénétiques se déroulent normalement. J'ai constaté la nécessité d'ajouter du jus d'embryon au milieu, car, dès le 4e jour, sur le milieu C dépourvu de jus d'embryon, la dégénerescence des cellules commence. Le testicule se vide et tous les noyaux montrent une pycnose avancée (*fig.* 2). Par contre, sur le milieu St C contenant du jus d'embryon, donc plus nutritif, la survie peut atteindre 30 à 45 jours (*fig.* 4). Les gonades ne changent pas de taille, l'aspect histologique ne diffère pratiquement pas de celui d'une gonade non cultivée (*fig.* 1). Les spermatozoïdes qui ne sont plus évacués normalement se tassent mais ne gênent en rien la spermatogénèse. Des mitoses dans la zone à gonies secondaires sont visibles sur plusieurs coupes de testicules ayant plus de 15 jours de culture (*fig.* 3, tableau I).

*Culture de glandes androgènes.* — La survie de la glande androgène est moins longue que celle du testicule. D'opalescente en début de culture, elle devient translucide, les noyaux qui ne sont pas pycnotiques sont très petits; son aspect est alors semblable à celui de la glande androgène des mâles en hiver, lorsque cette glande semble avoir une activité ralentie (tableau I).

*Culture d'une association : testicule + glande androgène.* — L'intérêt de cette association étant d'utiliser la glande androgène dans sa période la plus active, nous devons effectuer de nombreux repiquages et introduire très souvent des glandes fraîches. La survie du testicule est prolongée; nous obtenons un meilleur pourcentage de réussite, de 65 contre 56 % pour les cultures de testicules sans glandes androgènes. La zone germinative (ZG) qui chez un testicule cultivé sans glande androgène a tendance à se vider vers le 30e jour est en bon état chez un testicule cultivé en présence de glandes androgènes (*fig.* 5). Cette différence entre cultures sans glandes androgènes et cultures avec glandes androgènes est en faveur d'une action de l'hormone androgène au niveau de la zone germinative ([5]). Les travaux sur cette association : testicule + glandes androgènes sont en cours.

(*) Séance du 11 février 1963.

([1]) C. F. A. PANTIN, *J. Exp. Biol.*, 11, 1934, p. 11.

([2]) P. SENGEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3666.

([3]) J. Berreur-Bonnenfant, *Bull. Soc. Zool., France*, 87, n° 4, 1962, p. 377.
([4]) E. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.
([5]) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 199.

*(Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie,*
*Groupe II, Charniaux-Cotton, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)*

BIOLOGIE. — *Sur les femelles d'été de* Halictus calceatus *Scopoli*. Note (*) de Mme **Cécile Plateaux-Quénu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'espèce *Halictus calceatus* Scopoli fut élevée au laboratoire dans des cages d'un modèle créé par A. Steiner en 1955 ([1]). Le terrain de nidification y est divisé en éléments étroits juxtaposés, remplis de terre, à parois verticales vitrées, qui facilitent l'examen individuel des nids et permettent l'expérimentation. Grâce à cet élevage, nous apportons quelque lumière sur le comportement des femelles d'été de *Halictus calceatus*.

Une fondatrice de cette espèce ([2]), éclose en cage le 10 août 1960, fut fécondée alors qu'elle se nourrissait de nectar sur des centaurées. Elle passa l'hiver et le début du printemps, du 20 octobre au 18 avril, dans son nid natal, à 10°C. Le 18 avril, ce nid fut placé à 25°C. Bientôt la fondatrice le quitta, se nourrit puis commença à creuser un nouveau terrier qu'elle aménagea jusqu'au 22 avril. Le 24 et le 25 avril, elle sortit, se nourrit copieusement de pollen et de miel additionné d'un peu d'eau. Le 26 avril, elle commença l'approvisionnement en pollen de son nid et l'acheva le 19 mai; dès lors, le nid de la fondatrice demeura constamment fermé jusqu'au 7 juin. De ce jour au 26 juin, neuf individus éclorent : d'abord huit femelles, puis un seul mâle. Les femelles furent respectivement marquées, au fur et à mesure de leur sortie du nid, en blanc, rouge, bleu, jaune, vert, orangé, blanc et orangé, orangé et blanc. Après s'être nourries, elles entreprirent, le 24 juin, d'approvisionner en pollen leur nid natal. La seule femelle jaune ne récolta point de pollen.

Chaque jour, les diverses femelles d'été travaillaient simultanément. Pour savoir si plusieurs prenaient part à la confection d'un même pain d'Abeille, nous réalisâmes l'expérience suivante : alors que nous fournissions habituellement aux pourvoyeuses du pollen de *Papaver* sp. et de *Salix caprea*, nous leur offrîmes, le 7 juillet, uniquement du pollen de *Carduus nutans*, remarquable par sa couleur violette et son aspect microscopique particulier. Ce jour-là, nous observâmes constamment les allées et venues des femelles jusqu'à la fermeture vespérale du nid. Quatre d'entre elles prirent part à l'approvisionnement : rouge, qui transporta six charges de pollen; verte, trois charges; blanc et orangé, quatre charges; orangé et blanc, trois charges. Seize apports de pollen de chardon furent donc amassés dans le nid par quatre pourvoyeuses. Les jours suivants, les Insectes reçurent du pollen de *Salix caprea*. Le 12 juillet, nous détruisîmes le nid. Nous y trouvâmes un important groupe de cellules accolées les unes aux autres et entourées d'une cavité. Elles renfermaient du couvain à divers stades de développement. Les pains d'Abeille étaient de couleur pâle. Un seul parmi eux était de couleur violette; il portait une petite larve. L'analyse microscopique de ce pain d'Abeille nous a révélé qu'il

était *uniquement* constitué de pollen de *Carduus nutans*. Aucune trace de ce même pollen ne fut retrouvée dans les autres pains d'Abeille. Les quatre pourvoyeuses du 7 juillet ont donc pris part simultanément à la confection d'un même pain d'Abeille (3).

Toutes les femelles trouvées dans le nid furent disséquées. Seule la fondatrice était fécondée. Ses ovaires, allongés, portaient des ovocytes mûrs. Les huit femelles-filles montraient des ovaires nettement moins longs que ceux de leur mère et peu ou pas développés. Seuls ceux de la femelle rouge portaient un ovocyte mûr. Toutes ces femelles-filles étaient vierges malgré la présence d'un mâle actif dans la cage d'élevage. Alors que la fondatrice mesurait 12 mm, sept de ses filles étaient plus petites qu'elle : blanche, 9 mm; rouge, 11 mm; bleue, 11 mm; verte, 11 mm; orangée, 10,7 mm; blanc et orangé, 11,5 mm; orangé et blanc, 10,7 mm. La seule femelle jaune, qui ne prit pas part à l'approvisionnement, était de même longueur que la fondatrice mais nettement plus mince. Ses ovaires ne présentaient aucun développement; sa spermathèque était vide. Nous ignorons tout du devenir de cette femelle qui s'est distinguée de ses compagnes par son comportement.

CONCLUSION. — *Halictus calceatus* est une espèce sociale, comme Stöckhert (6) l'avait déjà pressenti en 1923 et Meidell (7) constaté en 1936 (8). La société, estivale, se trouve constituée dès l'apparition de femelles-filles qui jouent le rôle d'*ouvrières* tandis que leur mère se spécialise dans la ponte et devient la *reine* du nid.

Dans un cas précis, la première descendance d'une fondatrice comprenait huit femelles-filles et un seule mâle.

Chaque femelle d'été ne possède pas en propre un groupe de cellules qu'elle approvisionne seule mais *plusieurs pourvoyeuses participent à la confection d'un même pain d'Abeille.*

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) Inédit.

(2) Une polygynie primaire facultative existe chez cette espèce, comme l'ont observé Fabre (1903) (3), puis Vleugel (1962) (4).

(3) MICHENER et WILLE (1961) (5) ont remarqué que chez *Lasioglossum inconspicuum*, Halictidæ d'Amérique du Nord, le nombre d'Abeilles pourvoyeuses semblait dépasser celui des cellules approvisionnées. Pour tenter de prouver l'existence d'une coopération des ouvrières dans l'approvisionnement des cellules, ils ont cherché à marquer, à l'aide de poudres colorées, les pelotes polliniques des pourvoyeuses, elles-mêmes préalablement marquées. Les difficultés techniques d'une telle méthode ne leur ont pas permis d'aboutir.

(3) J.-H. FABRE, *Souvenirs Entomologiques*, Paris, 8e série, 1903, p. 106-165.

(4) D. A. VLEUGEL, *Sond. a. d. Verhandl.*, Bd. I, 1961, p. 586-588.

(5) CH. D. MICHENER et A. WILLE, *Univ. of Kansas Sc. Bull.*, 42, n° 11, 1961, p. 1123-1202.

(6) E. STOCKHERT, *Konowia Vienna*, 2, 1923, p. 48-64, 145-165 et 216-247.

(7) O. MEIDELL, *Naturv. rekke*, Bergen, n° 5, 1958.

(8) Cet auteur éleva dans un terrarium un *Halictus calceatus*. Il obtint deux ou trois ouvrières, morphologiquement semblables à leur mère (publication posthume en 1958).

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail*, *Paris*.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de l'acide lactique dans les baies de Cassis.* Note (*) de MM. **Henri Bouscharain** et **Jacques Bergeret**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les recherches que nous avons effectuées sur la composition des infusions et des crèmes de cassis nous ont permis de constater la présence de l'acide lactique dans ces produits et nous ont conduits à émettre l'hypothèse d'une origine fermentaire au sein d'une matière première qui n'a pas été mélangée intimement à l'alcool d'affusion (travaux non publiés). Puis l'analyse des jus de cassis pasteurisés et conditionnés pour la vente (rendement industriel : 100 % par rapport aux fruits frais mis en œuvre) et celle de tous les produits intermédiaires ayant subi un traitement thermique précédé d'une dépectinisation enzymatique, ont toujours révélé la présence de cet acide. Enfin, dans les fruits frais et les fruits stockés par congélation, nous l'avons mis en évidence et dosé, ce qui nous conduit à admettre qu'il existe naturellement dans le fruit du cassissier.

A notre connaissance, ce fait n'a jamais été signalé dans la littérature de langue française; d'ailleurs, l'acide lactique n'est-il pas considéré comme un acide rare dans le règne végétal ? Cependant, il convient de mentionner que Mehlitz (1) et Tressler et Joslyn (2) ont parlé de l'existence de cet acide. Mais les détails analytiques, les conditions dans lesquelles ces auteurs ont opéré ainsi que l'origine des échantillons traités étant insuffisamment précisés, nous estimons que la présente étude apporte une contribution à la connaissance de la composition du cassis.

Après plusieurs essais non satisfaisants de dosage sélectif des acides organiques par des techniques chimiques, notre choix s'est porté sur une méthode de séparation par chromatographie sur résines échangeuses d'ions mise au point par Cordonnier et Bizeau (3) pour l'analyse des vins, que nous avons dû adapter à nos propres besoins. Les extraits des baies et les jus sont passés sur une colonne contenant une résine Dowex 1-8 X sous forme formiate. L'élution à l'acide formique permet de séparer très nettement trois zones acides. La première renferme l'acide lactique, la seconde l'acide malique, la troisième, l'acide citrique. L'identification du premier acide cité, dont l'existence était imprévisible, a été faite par chromatographie comparative sur papier. L'étude de solutions de concentration connue en ces trois acides, pures et en mélange, nous a montré la sélectivité et la grande précision qu'offre cette méthode.

Ainsi conduite, l'étude des baies de deux variétés de cassis : « Royal de Naples » et « Noir de Bourgogne », maintenues à — 16°C pendant 6 mois, montre que l'acide lactique est à peu près également réparti dans la pulpe et la pellicule (les résultats sont rapportés à 1000 g de produit frais). Par rapprochement, la composition des produits de transformation et des jus

conditionnés met en relief la constance de cet acide. Quant au rapport acide malique/acide lactique, il est sensiblement identique dans tous les cas comparables (tableau I).

TABLEAU I.

(Les résultats sont exprimés en grammes et rapportés à 1000 g de produit analysé.)

| Échantillons. | Acide citrique. | Acide malique. | Acide lactique. |
|---|---|---|---|
| Fruits maintenus à − 16°C (« Noir de Bourgogne ») : | | | |
| Baies entières | 36,95 | 1,77 | 1,08 |
| Pulpe + pépins | 21,75 | 1,24 | 0,57 |
| Pellicule | 17,00 | 0,96 | 0,60 |
| Fruits maintenus à − 16°C (« Royal de Naples ») : | | | |
| Baies entières | 26,50 | 1,67 | 1,04 |
| Pulpe + pépins | 21,10 | 1,87 | 0,86 |
| Pellicule | 19,32 | 0,70 | 0,68 |
| Jus brut pasteurisé conservé en tank | 42,00 | 2,71 | 1,04 |
| Jus industriel pasteurisé conservé en tank | 26,10 | 1,74 | 1,12 |
| Intermédiaires recueillis lors de la fabrication industrielle du jus de cassis : | | | |
| Fruits, sortie du précuiseur | 33,00 | 2,68 | 1,06 |
| Malaxage, dépectinisation | 32,20 | 2,95 | 1,26 |
| Jus, première presse | 40,60 | 2,81 | 0,84 |
| Résidu de décantation du jus première presse | 37,17 | 2,86 | 1,21 |
| Jus centrifugé | 40,20 | 2,95 | 0,62 |
| Résidu de centrifugation | 39,50 | 3,32 | 1,27 |
| Jus brut pasteurisé | 41,20 | 2,36 | 1,15 |
| Marc + eau à 80°C | 20,20 | 0,54 | 0,28 |
| Jus, deuxième presse | 16,20 | 0,80 | 0,47 |
| » après rebêchage | 15,60 | 0,93 | 0,42 |
| » industriel pasteurisé | 30,90 | 1,55 | 1,00 |

En définitive, l'acide lactique constitue un élément non négligeable de l'acidité de titration de la baie mûre. Il reste à chiffrer l'importance de sa synthèse dans le fruit au cours de la maturation.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) A. MEHLITZ, 1er Rapport sur le 5e *Congrès international des jus de fruits, les constituants des jus de fruits*, Vienne, juin 1959, p. 4.

(2) D. K. TRESSLER et M. A. JOSLYN, *Fruit and Vegetable Juice*, Westport, Connecticut, 1961, p. 184.

(3) R. CORDONNIER et CL. BIZEAU, *Ann. Tech. Agr.*, 4, 1960, p. 349.

(*Laboratoire Interrégional des Subsistances et Laboratoire d'Œnologie de la Faculté des Sciences de Dijon.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur une corrélation linéaire existant entre les principaux ions minéraux du cœur de l'Escargot.* Note (*) de M. **Jean Ripplinger** et Mlle **Michelle Joly**, présentée par M. Léon Binet.

Le dosage des cations minéraux des différents tissus, et en particulier du myocarde de l'Escargot, laisse apparaître une dispersion des résultats telle qu'il semble illusoire de vouloir fixer une valeur significative à chaque ion.

Dans les études des échanges ioniques qui s'effectuent entre le myocarde et le milieu de perfusion, nous avions adopté jusqu'à présent, comme valeur de référence de la composition minérale du cœur, la moyenne arithmétique de toutes les valeurs trouvées lors du dosage des ions des cœurs normaux. Cette façon d'opérer nous paraissait d'autant plus arbitraire que bien souvent les teneurs ioniques d'un cœur mis en expérience auraient bien pu correspondre à des teneurs normales, car elles se trouvaient dans la zone de dispersion des résultats observés sur des cœurs témoins. C'est en cherchant à écarter ces incertitudes que nous avons été amenés à mettre au point un nouveau mode d'évaluation de la composition d'un tissu en éléments minéraux, qui fût, en somme, indépendant des contingences externes et qui représentât une caractéristique du tissu étudié.

Il semble assez évident que la teneur actuelle d'un tissu en cations minéraux corresponde à des nécessités métaboliques; l'existence de mécanismes de pompage électif de tel ou tel élément paraît toute conventionnelle pour expliquer l'inégale répartition des ions entre la cellule et le milieu externe; quant aux équilibres de membrane, non seulement leur domaine d'application apparaît extrêmement restreint en Biologie, mais, de plus, ils assimilent la cellule vivante à un système physicochimique passif.

Les valeurs qui ont servi à la confection du diagramme ci-dessous proviennent des dosages de 59 lots de quatre cœurs chacun.

15 lots correspondent à des cœurs normaux;

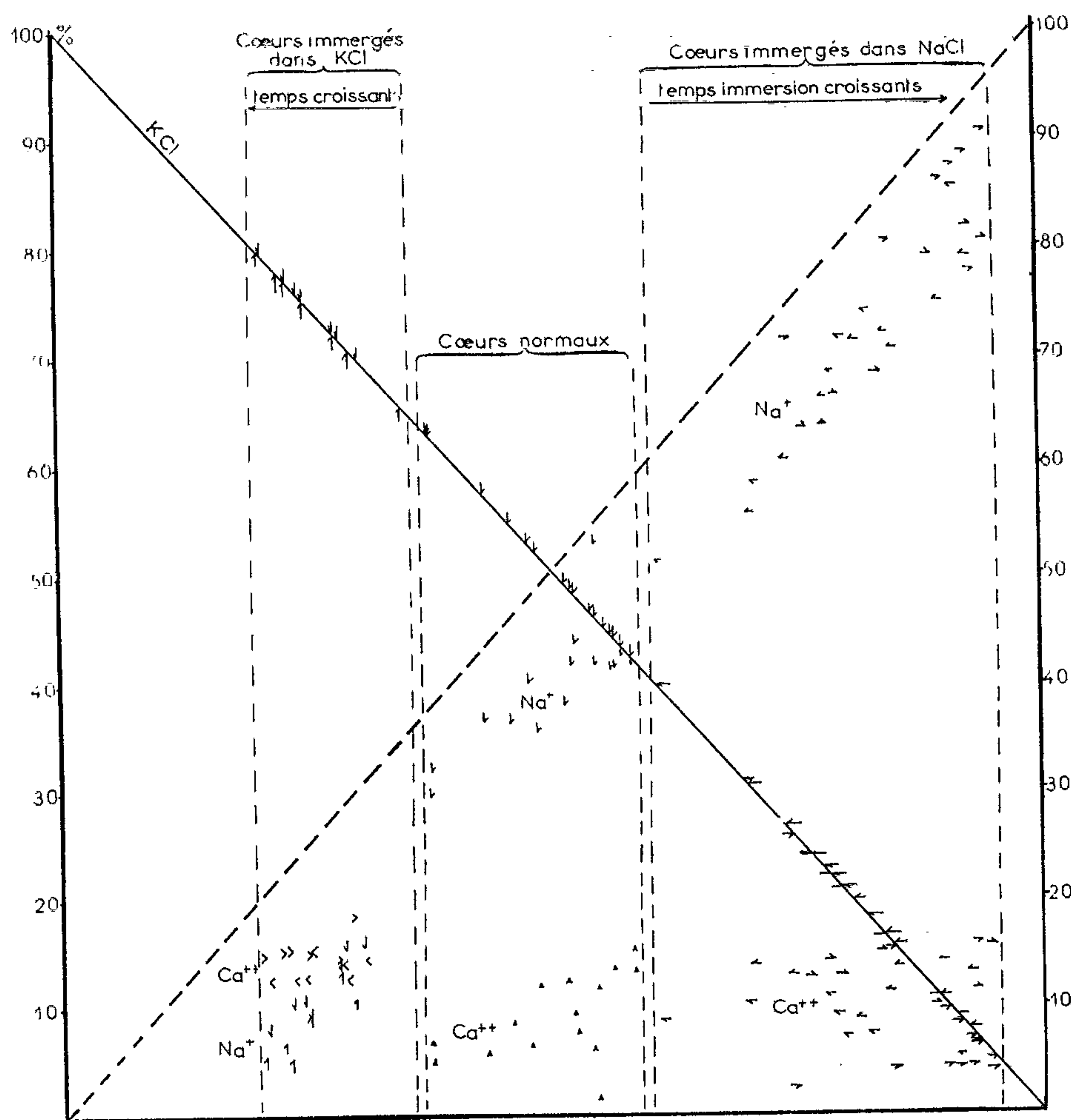
28 lots correspondent à des cœurs ayant été immergés 30 mn à 3 h dans des solutions de NaCl 0,5 N, N, 1,5 N et 2 N (N = 0,114 mol/l);

14 lots correspondent à des cœurs ayant été immergés de 30 mn à 3 h dans des solutions de KCl à 0,5 N et N.

Après minéralisation des organes au mélange sulfoperchlorique, les cations $Na^+$, $K^+$ et $Ca^{++}$ sont dosés au photomètre de flamme. Les teneurs des différents lots de cœurs sont d'abord exprimées en ions-grammes par gramme de tissu. Puis, dans un lot donné, après avoir calculé la *teneur ionique totale*, chaque ion est évalué en pourcentage de cette teneur totale.

L'examen des nombres obtenus montre que, dans l'ensemble, le $Ca^{++}$ oscille entre 5 et 15 % de la teneur ionique totale. Par contre, à de fortes teneurs relatives du myocarde en $Na^+$ correspondent de faibles teneurs en $K^+$, et réciproquement.

Le diagramme ci-joint est obtenu en portant en ordonnées l'échelle des taux commune aux trois ions.




Comme variable, nous avons choisi le potassium. Au lieu d'utiliser l'axe horizontal des abscisses pour porter la variable, nous avons préféré la disposer sur la diagonale d'un rectangle construit avec l'échelle des taux comme côté.

Chaque valeur du taux de potassium est repérée sur la diagonale à son niveau défini par rapport à l'échelle latérale. Sur la verticale passant par le point trouvé, on portera respectivement le taux du $Na^+$ et le taux du $Ca^{++}$.

*Commentaires.* — Les points figuratifs du $Ca^{++}$ paraissent très dispersés dans une bande comprise entre 5 et 15 %. Nous croyons donc pouvoir

affirmer que, dans les conditions adoptées ici, le taux du $Ca^{++}$ est sensiblement constant et avoisine les 10 % de la teneur ionique totale. Si, d'après nos conventions, les valeurs du potassium sont alignées suivant la diagonale de référence, les valeurs du $Na^{+}$ apparaissent nettement disposées de part et d'autre d'une droite qui semble parallèle à l'autre diagonale du diagramme.

Il est bien évident qu'il ne peut en être autrement si $Ca^{++}$ est à un taux fixe. Le $Na^{+}$ représente la différence entre la concentration ionique totale et la somme $Ca^{++} + K^{+}$. Le taux du $Na^{+}$ est conditionné par celui du $K^{+}$, mais ce n'est là que l'expression de la substitution, valence par valence, d'un des ions par l'autre, suivant la composition minérale du milieu extérieur.

Dans toutes nos expériences, il a été possible d'observer deux marges latérales, vierges de tout point figuratif, qu'on peut interpréter ainsi : dans aucun cas, le taux du $K^{+}$ cardiaque ne peut excéder 80 % et ne peut descendre au-dessous de 5 % de la teneur ionique totale du myocarde. Conjointement, le taux du $Na^{+}$ ne dépasse pas 90 %, ni ne tombe au-dessous de 5 % de la teneur ionique totale.

Ce qu'il y a de remarquable dans ce diagramme, c'est que les taux trouvés et figurés correspondent à des teneurs ioniques globales extrêmement variables, comprises entre 0,100066 et 0,230937 ion-g par gramme de tissu.

Or, ces teneurs ioniques globales sont prévisibles pour des cœurs immergés plus de 30 mn dans des solutions à un seul cation de concentration variable [1].

Aussi, dans ces conditions, est-il possible de penser que le *dosage d'un seul ion alcalin* permet du même coup de fixer la teneur du cœur en l'autre alcalin, étant donné que $Ca^{++}$ reste voisin de 10 %.

Il n'est pas impossible qu'un tel système de corrélation existe entre le cœur immergé dans des hémolymphes de compositions différentes.

Pour l'instant, les conclusions qu'on peut tirer de ce mode de représentation des ions intracardiaques sont les suivantes : tout se passe comme si les ions étaient *adsorbés* sur les structures cytoplasmiques. *Les quantités retenues par le tissu semblent proportionnelles aux concentrations externes, qu'il s'agisse des ions alcalins ou alcalino-terreux.* Enfin, les structures cytoplasmiques qui retiennent les ions alcalins peuvent aussi bien fixer le sodium que le potassium avec, toutefois, une certaine préférence pour le potassium.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. Ripplinger et M. Joly, *Ann. Scient. Univ. Besançon*, 17, 1962, p. 3-61.

BACTÉRIOLOGIE. — *Croissance rythmée de* Candida albicans.
Note (*) de M. Noël Guillot, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La levure *Candida albicans*, souche 582, soumise à un rythme précis de réensemencement cesse de se multiplier selon le schéma exponentiel classique. Sa vitesse de croissance devient inversement proportionnelle à la richesse de l'inoculum et sa multiplication s'arrête à 24 h environ de culture après avoir progressé sur un mode qui tend à être linéaire.

La théorie de la multiplication exponentielle des populations humaines fut énoncée par Malthus; depuis, elle est généralement appliquée à la croissance bactérienne. Comparés aux autres organismes vivants dont la croissance suit une loi globalement linéaire, les microbes se situeraient alors en position singulière. La substitution d'un milieu complexe aux milieux synthétiques ou semi-synthétiques de l'expérimentation bactériologique courante met toutefois l'expérience en désaccord avec la théorie.

Une croissance linéaire de la levure *Candida* se trouve indirectement publiée par nous-même [1]. Le graphique fait ressortir sans ambiguïté l'abandon par la levure de la loi classique de multiplication. La figure 1 reproduit la croissance du témoin avec, en comparaison, l'expression logarithmique des résultats. Au début, la levure effectue une division cellulaire en 3 h et demi environ. Puis, la vitesse diminue fortement et, pendant l'accroissement majeur de son effectif, elle suit un mode linéaire pendant plusieurs jours.

Cette expérience reproduit *in vitro* une situation de la levure, possible chez l'Homme. Toutefois, la faible oxygénation en l'absence de sucre dans cette expérience rend nécessaire une expérimentation parallèle en milieu agité où la vitesse de croissance de la levure est très augmentée par cette agitation et l'aérobiose qui en résulte. Mais, dans ces conditions, l'état physiologique de la levure devenant inconstant et les résultats expérimentaux très variables, nous devons introduire dans notre expérimentation la notion de rythme précis des réensemencements de la levure.

Culture rythmée de *Candida albicans*. — Nous utilisons la souche n° 582, due à l'envoi de Alvarez et Mackinnon qui l'ont isolée sur l'Homme. Le milieu d'entretien et d'expérience consiste en une digestion de la caséine, sans addition de sucre ni d'eau de levure. Les tubes à essais (15 × 15) servent pour la culture et l'expérimentation; ils sont inclinés sur le portoir d'un agitateur à va-et-vient (124 c/mn) pour agiter et aérer les 5 ml de milieu contenu dans chacun d'eux. La température de l'étuve est maintenue vers 37°,5.

Les réensemencements de la culture sont pratiqués au fil de platine, chaque jour à la même heure pour lui faire retrouver un rythme précis *in vitro* et schématiser le mode journalier du réensemencement normal des microbes saprophytes intestinaux de l'Homme.

Après deux mois de réensemencements à période précise, *Candida albicans*, déjà entraînée à la multiplication agitée adopte un mode de croissance essentiellement différent du schéma classique.

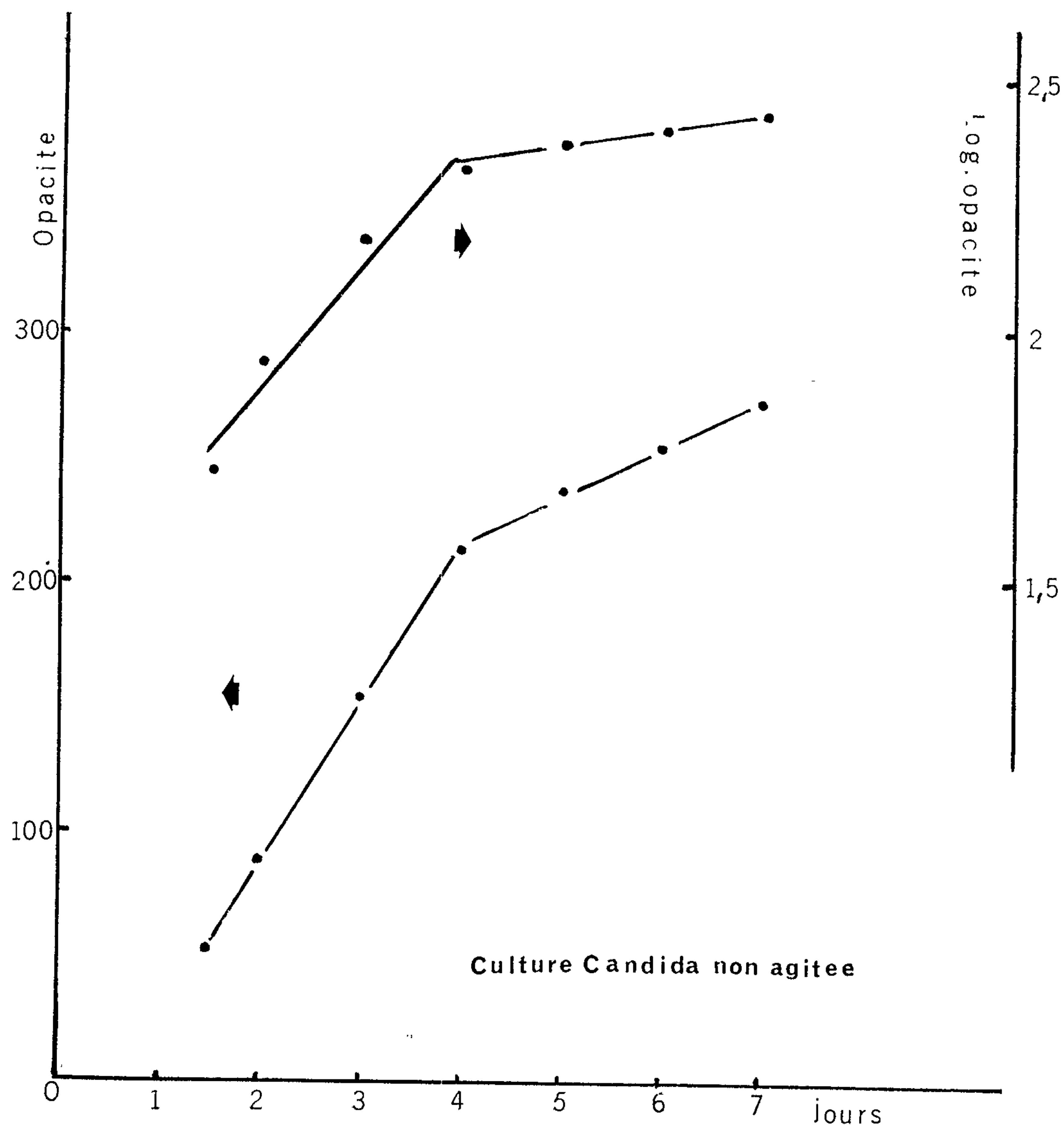



Fig. 1.

Expérience de croissance rythmée. — Pour obtenir deux milieux identiques à des concentrations différentes, une portion d'un lot normal est dilué 10 fois dans l'eau distillée. Chacun de ces milieux est lui-même divisé en deux parts dont la première reçoit 2 000 cellules de levure par millilitre et la seconde cinq fois plus, soit 10 000 cellules par millilitre. Les quatre suspensions rendues homogènes sont distribuées dans 20 tubes pour chaque fraction à raison de 5 ml par tube. Après réchauffage au bain-marie, les tubes sont disposés dans l'étuve sur le portoir de l'agitateur

à va-et-vient, avec la même inclinaison que la souche journalière. Pour ne pas allonger la durée de la mise en route, le nombre des tubes est réduit au minimum; un seul en est mesuré pour chaque point expérimental,

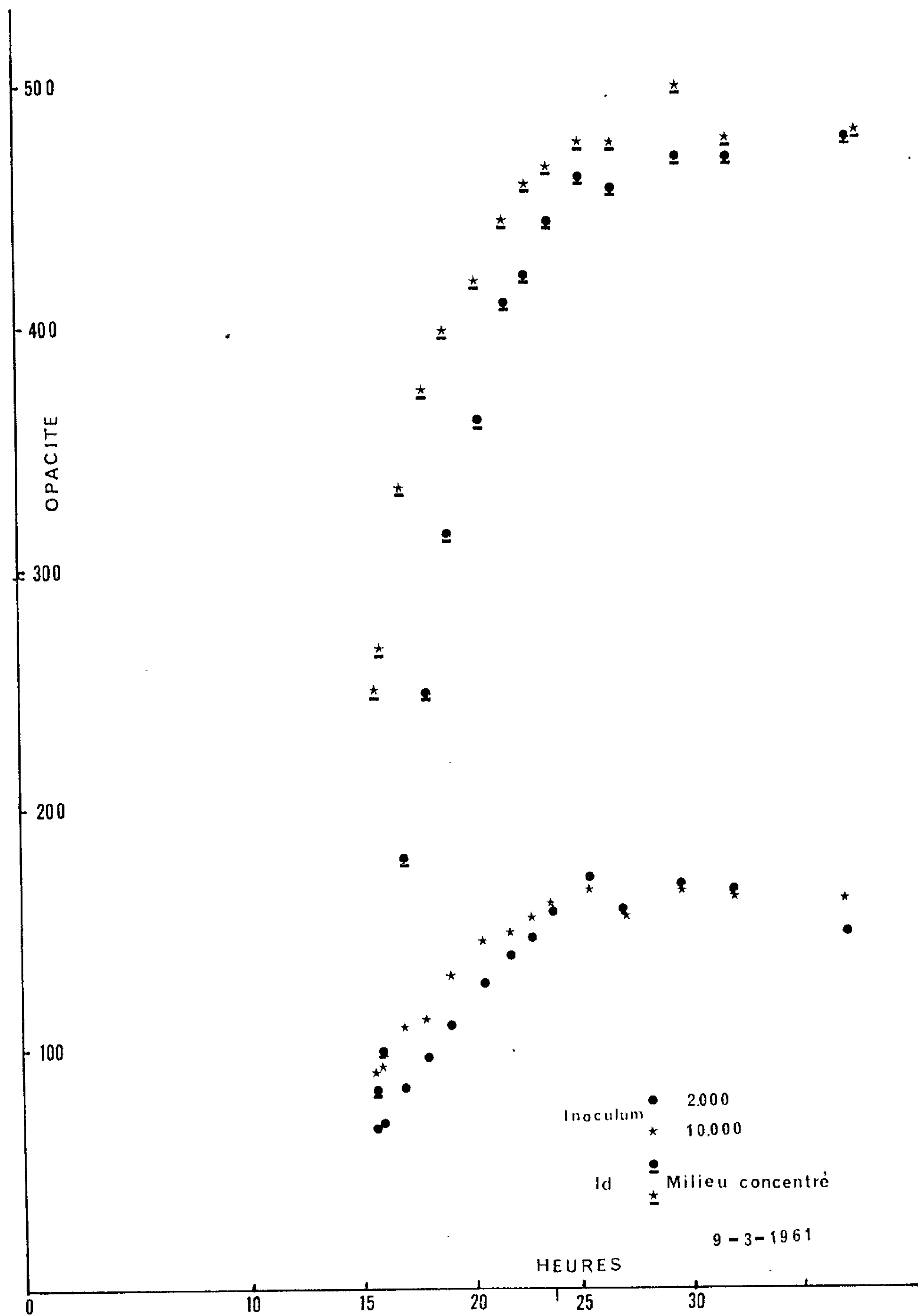



Fig. 2.

sauf pour les temps 15 h 45 mn et 16 h où la valeur correspond à la moyenne de deux tubes. Dans cette technique, le temps zéro est imprécis et les relevés expérimentaux peu rigoureux. Les résultats seront confirmés ultérieurement par l'exposé d'autres méthodes.

Résultats. — L'ensemble des résultats est consigné dans les graphiques de la figure 2. Malgré ses imperfections, cette technique résume plusieurs caractères originaux de la levure rythmée.

Au moment de la première mesure, après 15 h 45 mn de culture, le calcul indique respectivement 0,7 et 0,71 division cellulaire à l'heure pour les deux cultures ayant reçu 2 000 levures par millilitre. Si la vitesse était aussi grande pour les deux cultures plus riches au départ, elles cesseraient alors de se multiplier. Il n'en est pourtant rien et le calcul leur attribue 0,57 et 0,66 division par heure, en contradiction avec la loi habituelle et pour assurer la compensation de la richesse d'inoculum. La compensation est totale sur le milieu dilué. Dans le milieu non dilué, la compensation est moins bonne à ce stade, mais elle se poursuit plus longtemps et les quatre cultures s'arrêtent simultanément en respectant d'assez près le cycle de 24 h de la culture journalière.

De plus, la croissance de la levure est loin d'être homogène dans son déroulement; elle échappe au mode logarithmique dans sa portion numériquement la plus importante pour se rapprocher du type linéaire.

La nécessité de l'inversion des lois classiques et de leur remplacement par des lois de « compensation » résulte du couplage d'un cycle limité (24 h) à la croissance linéaire de la levure dans sa phase numériquement majeure.

Les imperfections de cette technique obligent à rechercher une démonstration des mêmes phénomènes par d'autres procédés expérimentaux. Leur description et celles des résultats qu'elles apportent font l'objet d'un prochain exposé.

(*) Séance du 18 février 1963.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1277.

VIROLOGIE. — *Mise en évidence, dans divers organes de Mammifères, de systèmes inhibiteurs agissant sur le virus de la Mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **Pierre Limasset** et **Louis Truffaut**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des inhibiteurs du virus de la Mosaïque du Tabac ont été mis en évidence dans des extraits de cervelle et foie de Mouton et de thymus et poumon de Veau. Leur comportement paraît se rapprocher de celui des inhibiteurs étudiés chez la Moule et l'Huître portugaise.

La connaissance, déjà ancienne, des propriétés inhibitrices du sérum de Lapin et du lait de Vache (Mulvania, 1926; Chester, 1934) nous a conduits à rechercher la présence éventuelle d'inhibiteurs du virus de la Mosaïque du Tabac dans divers organes de Mammifères. Les essais relatés ont porté sur des extraits d'organes entiers, préalablement broyés en présence d'eau : cervelle et foie de Mouton, thymus et poumon de Veau.

On trouvera, dans une Note précédente ([1]), les descriptions de la technique d'extraction et de la méthode d'évaluation du pouvoir inhibiteur par numération des lésions locales sur le Tabac *Xanthi nc.* Pour éviter toute inhibition sur les demi-feuilles témoins par diffusion éventuelle des inhibiteurs appliqués à la surface des demi-feuilles adjacentes, de l'autre côté de la nervure médiane, on inoculait les premières une heure avant cette application.

Les extraits partiellement clarifiés mais non dilués ont d'abord été éprouvés en mélange avec une préparation de virus, de façon à assurer leur action au moment même de l'inoculation, puis par application au pinceau sur chaque demi-feuille test, 2 h avant l'inoculation. Les valeurs des inhibitions étaient voisines, dans les deux cas, et s'étageaient, d'une expérience à l'autre, entre 96 et 99 % ou davantage, sans différences significatives entre les extraits des quatre organes.

Dans d'autres essais les extraits étaient appliqués, sur les demi-feuilles tests, une heure après l'inoculation. Un de ces essais mettait en comparaison les extraits de cervelle, thymus et foie. Les inhibitions respectives étaient égales à 35, 15,9 et 10 %, toutes significatives par rapport aux témoins. L'extrait de poumon, expérimenté à part dans des conditions identiques, n'a manifesté aucune action inhibitrice (valeur observée : — 1,2 % non significative). Le système inhibiteur de cet organe ne paraît donc agir que dans les toutes premières phases de l'installation tandis que les autres ont encore une certaine action à un stade plus tardif.

Les systèmes inhibiteurs des quatre organes diffusent dans l'épiderme. Ceci a été notamment mis en évidence en étalant l'extrait, avec un pinceau, à la surface de l'épiderme supérieur, d'un seul côté de la nervure médiane et uniquement dans la partie distale du limbe, comptée à partir du milieu

de cette nervure [2]. L'inoculation était réalisée 2 h plus tard, sur toute la surface du limbe. Ce traitement était réalisé sur neuf feuilles. Des feuilles témoins, en nombre égal, intercalées sur les mêmes plantes, ne recevaient que de l'eau. Le tableau ci-dessous donne les résultats de quatre essais distincts réalisés chacun avec un extrait différent. Dans le tableau, $d_1$ représente le quart distal ayant reçu l'extrait, $p_1$ le quart proximal situé du même côté de la nervure, $d_2$ et $p_2$ leurs homologues placés de l'autre côté de celle-ci. Pour faciliter les comparaisons on a ramené à 100 le nombre moyen de lésions sur le quart T des feuilles témoins et exprimé les valeurs de $d_1$, $p_1$, $d_2$ et $p_2$ en pour-cent de T.

| | $d_1$. | $p_1$. | $d_2$. | $p_2$. | T. |
|---|---|---|---|---|---|
| Cervelle............ | 0 | 26,2 | 21,1 | 39,3 | 100 |
| Foie............... | 0,09 | 41,2 | 46,4 | 72,7 | 100 |
| Thymus............ | 0 | 28,9 | 22,7 | 66,3 | 100 |
| Poumon............ | 0 | 19,4 | 12,5 | 23,8 | 100 |

L'inhibition est totale ou presque totale sur les quarts $d_1$. Elle est plus élevée sur les quarts $p_1$ et $d_2$ contigus à $d_1$ que sur les quarts $p_2$ non contigus.

La diffusion dans l'épiderme a également été mise en évidence en comparant, dans un même essai, des feuilles dont la moitié témoin était inoculée en même temps que la moitié test, 2 h après dépôt de l'inhibiteur sur celle-ci (traitement A) et des feuilles traitées suivant le protocole normal (la moitié témoin étant inoculée 1 h avant le dépôt de l'inhibiteur sur la moitié test et 3 h avant l'inoculation de celle-ci). Le tableau ci-dessous donne les nombres totaux de lésions $t$ pour les demi-feuilles tests et T pour les témoins (six répétitions) :

| | Traitement A. | | Traitement B. | |
|---|---|---|---|---|
| | $t$. | T. | $t$. | T. |
| Cervelle .......... | 20 | 1 321 | 15 | 559 |
| Thymus............ | 30 | 1 417 | 30 | 419 |

On voit que la formation des lésions locales sur les demi-feuilles témoins correspondant au traitement B est fortement inhibée par diffusion du système inhibiteur.

Nous avons également appliqué les divers extraits à la surface de l'épiderme inférieur des demi-feuilles tests. Celles-ci étaient inoculées sur l'épiderme supérieur 2 h plus tard. Les moitiés témoins adjacentes étaient inoculées 1 h avant l'application de l'extrait. L'extrait de cervelle donnait une inhibition égale à 19,5 % et celui de thymus 17,2 % (huit répétitions), indiquant une migration, d'ailleurs faible, des systèmes inhibiteurs d'un épiderme à l'autre, à travers le parenchyme foliaire. Les extraits des deux autres organes ont donné des inhibitions faibles non significatives. On ne peut en conclure qu'ils ne migrent pas d'un épiderme à l'autre. En effet, l'écart de 2 h entre le dépôt de l'extrait et l'inoculation a été

choisi de façon arbitraire d'après les essais réalisés avec les inhibiteurs des Mollusques. La vitesse de diffusion des inhibiteurs étudiés ici est peut-être très différente et de nouveaux essais s'imposent avec des écarts échelonnés.

Les systèmes inhibiteurs des quatre organes présentent une résistance élevée à l'action de l'alcool. Les expériences ont été réalisées en ajoutant à une fraction de chaque extrait la quantité d'alcool nécessaire pour l'amener à 82° alcooliques. On évaporait ensuite et le résidu sec était repris par une quantité d'eau égale au volume initial, sans clarifier. L'action inhibitrice était comparée dans chaque cas à celle de la fraction non traitée par l'alcool. Chaque essai comportait neuf répétitions. Le tableau ci-dessous donne les résultats exprimés en inhibitions.

| | Fraction alcool (%). | Fraction témoin (%). | Différence. |
|---|---|---|---|
| Cervelle......... | 93,6 | 99,1 | 5,5 significative au seuil 0,01 |
| Foie............ | 95,4 | 99,5 | 4,1 » » » |
| Poumon......... | 95,4 | 98,8 | 3,4 » » » |
| Thymus......... | 98,3 | 99,8 | non significative au seuil 0,05 |

La résistance à la chaleur n'a été éprouvée que sur des extraits de cervelle : un extrait brut et un extrait traité par l'alcool. Ceux-ci étaient portés 3 mn à 80°. Malgré le caractère modéré du traitement, l'inhibition était diminuée de façon significative, passant de 98,5 à 78,9 % dans le cas de l'extrait brut et de 93,6 à 76,4 % dans celui de la fraction traitée par l'alcool.

Les résultats de ces essais préliminaires sont très incomplets. Il est cependant intéressant de constater que les systèmes inhibiteurs étudiés ont un comportement voisin de ceux étudiés antérieurement chez l'Huître portugaise et la Moule. Bien entendu, ceci ne signifie nullement qu'on se trouve en présence des mêmes substances.

Il est, en outre, remarquable de constater que des tissus animaux aussi divers que ceux des Mammifères, de certains Mollusques, Crustacés, Tuniciers (P. Limasset, 1961) et de certains Insectes, Cicadelles, Pucerons, Chenilles, etc. (Hamiton, 1935; Black, 1939; Smith, 1941, etc.) renferment des inhibiteurs de virus de plantes. Ceux-ci paraissent donc très répandus chez les animaux. Les travaux de Li, Prescott, Jahnes et Martino (1962) ont mis en évidence l'existence d'inhibiteurs de virus de l'Homme chez une Huître. Ceci paraît confirmer l'intérêt de la voie de recherche dans laquelle nous nous sommes engagé.

(*) Séance du 25 février 1963.
(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3154.
(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 585 (un essai identique réalisé avec un extrait de Moule).

(*Laboratoire de Botanique, Centre de Recherches agronomiques du Midi, École Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier.*)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions nucléaires et inclusions cytoplasmiques particulières dans deux cas de lymphoréticulosarcomes humains.* Note (*) de MM. **César Vasquez, Alfredo Pavlovsky** et **Wilhelm Bernhard**, présentée par M. Robert Courrier.

L'examen au microscope électronique de prélèvements obtenus par ponction ganglionnaire dans deux cas de lymphoréticulose maligne a permis de révéler l'existence d'anomalies structurales dans le nucléoplasme et d'inclusions cytoplasmiques contenant de nombreuses particules de 40 mμ de diamètre dont la signification est discutée.

Des ponctions ganglionnaires répétées furent effectuées chez deux malades atteints de lymphoréticulosarcome. Le matériel fut fixé pendant 2 h au glutaraldéhyde à 6 % tamponné au phosphate à pH 7,3, rincé 1 h dans le tampon phosphate, puis post-fixé pendant 1 h à l'acide osmique à 2 % selon Millonig (1). L'inclusion fut effectuée dans l'épon selon la méthode habituelle. Les coupes ultrafines furent colorées à l'acétate d'uranyle pendant 45 mn, puis au plomb selon Karnovsky pendant 7 mn. Les préparations furent examinées à 80 kV à l'Elmiscope I Siemens.

L'examen au microscope électronique a révélé deux types de cellules : 1° des éléments réticulaires d'aspect polymorphe avec de gros noyaux clairs présentant des encoches profondes. Leur cytoplasme est abondant et contient un nombre considérable de mitochondries peu contrastées, beaucoup de ribosomes libres, un appareil de Golgi souvent volumineux et, parfois, des vacuoles renfermant de petites particules de taille homogène; 2° des éléments lymphoblastiques de taille et de forme plus régulières, ayant un nucléoplasme plus dense et plus homogène avec un ou deux nucléoles. Leur cytoplasme assez développé contient de nombreuses mitochondries situées à un pôle de la cellule. On y trouve également des vacuoles contenant ou non de petites particules (*fig.* 1). Certains de ces lymphoblastes présentent une *lésion nucléaire particulière* caractérisée par la margination prononcée de la chromatine et l'apparition au centre du nucléoplasme, au contact ou à distance du nucléole, d'un ou de plusieurs amas de granules denses et assez réguliers d'un diamètre variant de 150 à 250 Å (*fig.* 2 et 3).

Ce sont les *inclusions vacuolaires* du cytoplasme qui ont plus particulièrement retenu notre attention. Elles apparaissent uniques ou multiples (*fig.* 1 et 4) dans la région cellulaire intéressée par la coupe. Leur diamètre moyen mesure environ 1 à 2 μ. Elles sont cernées d'une seule membrane. Certaines d'entre elles contiennent un nombre variable mais souvent très élevé de particules de taille assez homogène, limitées par une membrane qui, à certains endroits, paraît double (*fig.* 5 à 9). Ces particules n'ont jamais de nucléoïdes semblables à ceux de beaucoup de virus connus.

Au niveau des parois de certaines vacuoles, on note la présence de villosités isolées (*fig.* 6). Il est possible que ces prolongements cytoplasmiques puissent avoir un rapport avec la formation des particules, mais nous n'avons pas trouvé d'image de bourgeonnement à leur niveau. Les lésions nucléaires et les inclusions vacuolaires n'ont jamais été trouvées associées dans une même cellule, et les lésions nucléaires étaient plus rares que les vacuoles. Chez le premier malade, les deux altérations étaient relativement fréquentes, chez le deuxième elles étaient très rares. Mais dans les deux cas il fut possible de retrouver les granules nucléaires et les vacuoles dans six ponctions biopsiques successives effectuées au cours d'une période de six semaines.

Discussion. — 1. *Les lésions nucléaires*. — La morphologie des amas granulaires trouvés dans le nucléoplasme est identique à celle décrite par Shipkey et Tandler [2], et Leplus et coll. [3] dans des cas de lymphosarcomes et de maladie de Hodgkin, observations confirmées récemment par Bessis et Thiéry [4].

On peut interpréter cette lésion comme une simple dégénérescence du nucléoplasme due à la nécrobiose fréquente dans ces affections malignes. Cependant, on ne peut écarter l'hypothèse d'un passage viral, puisque des lésions nucléaires semblables ont été provoquées par certains virus bien connus tels que celui de l'encéphalomyocardite (EMC) [5], et le SV 40 [6]. Mais il ne s'agit que d'analogies morphologiques qui ne sauraient être une preuve de l'infection virale.

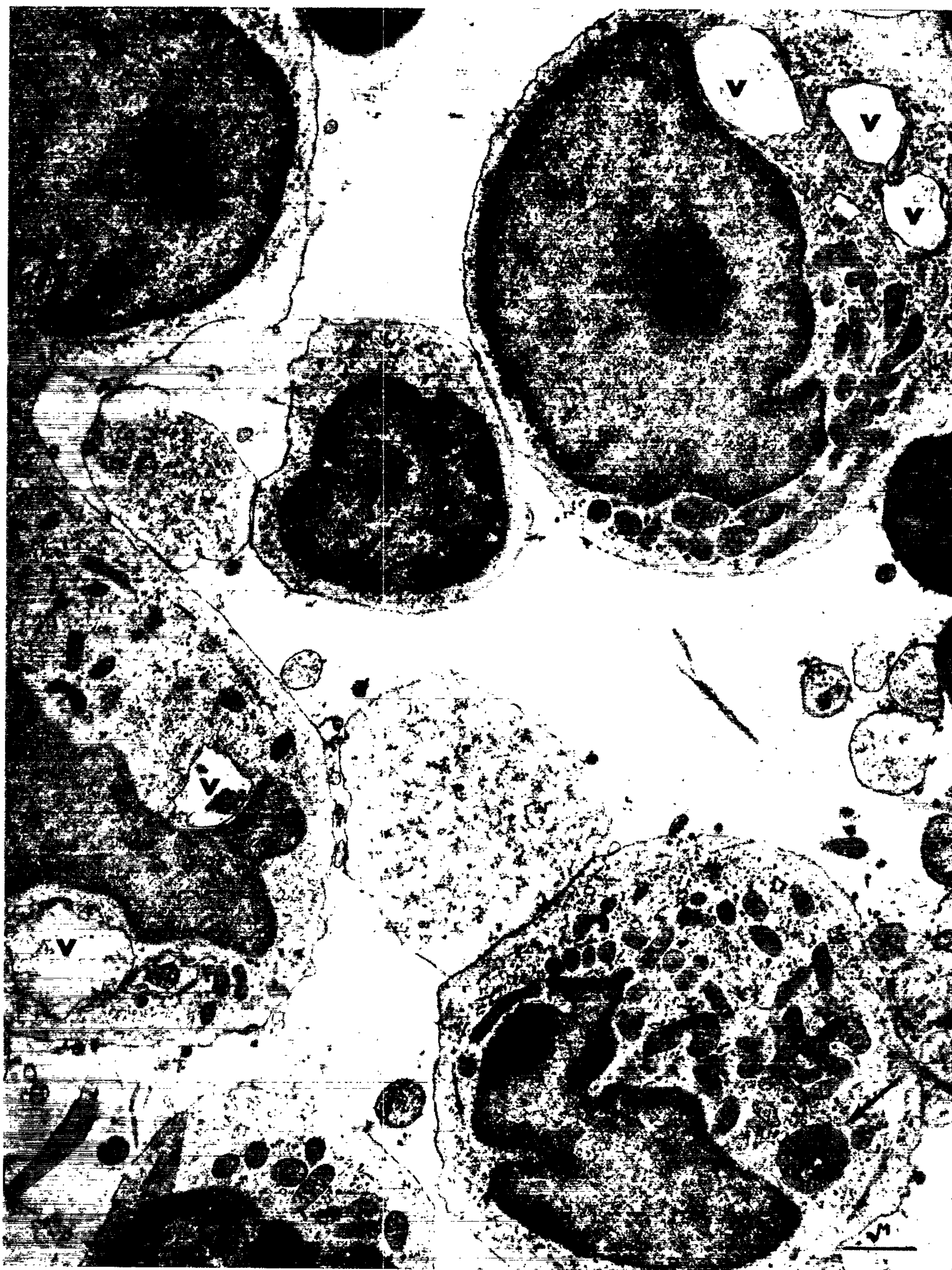
2. *Les inclusions vacuolaires*. — L'*origine* de ces inclusions est peut-être *mitochondriale*, car nous avons trouvé à maintes reprises des mitochondries très tuméfiées au voisinage des vacuoles. Certaines images semblent suggérer une transition entre les deux. Mais il existe également d'énormes vacuoles uniques de 7 μ de diamètre, dont l'origine mitochondriale peut difficilement être admise. En ce qui concerne leur *signification*, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

*a*. Il s'agit d'images de *dégénérescence*. Si les vacuoles sont d'origine mitochondriale, les particules pourraient être formées par les crêtes mitochondriales désintégrées. Il paraît difficile d'interpréter dans ce sens des images comme celle de la figure 7.

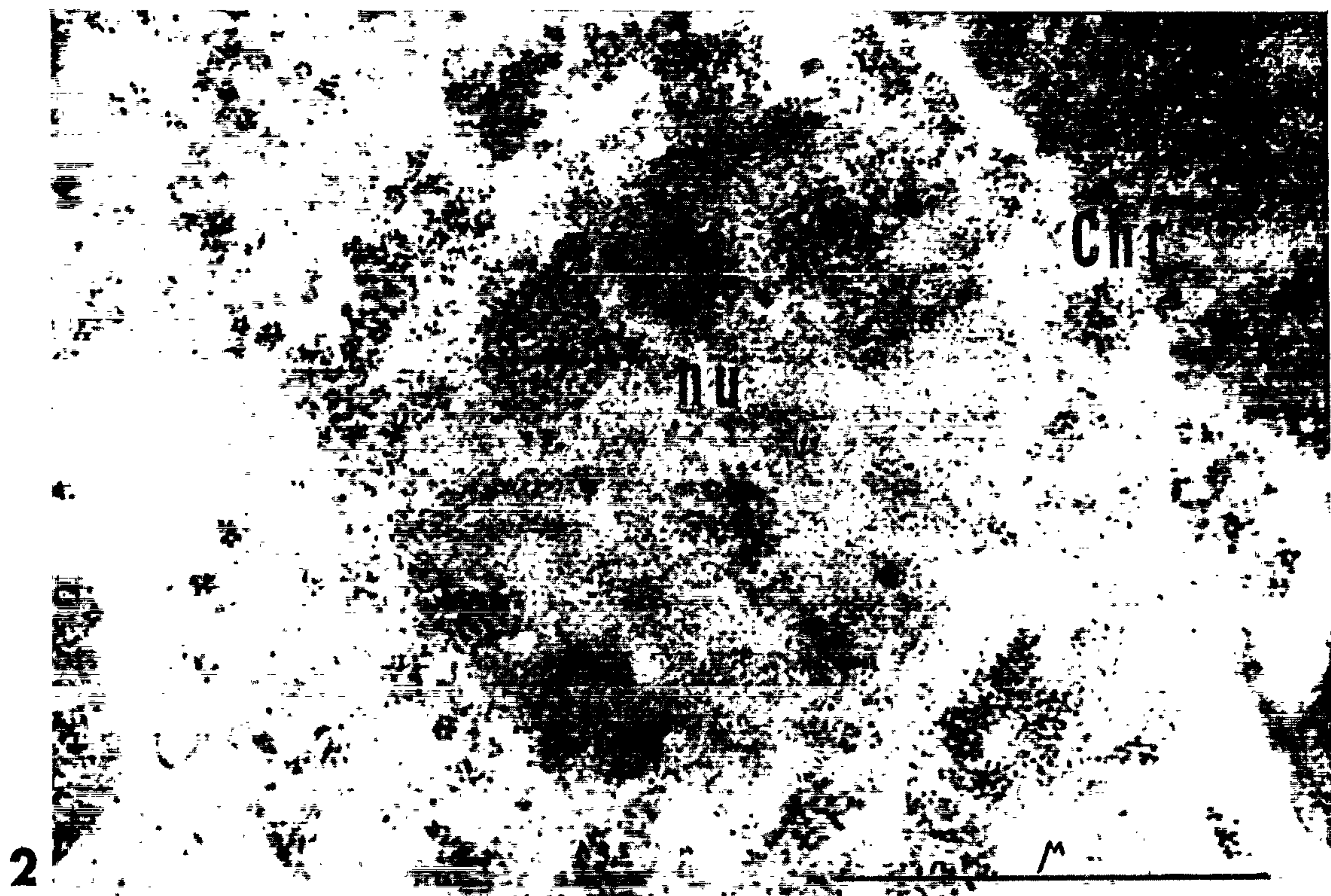
Explication des figures.

Fig. 1. — Lymphoréticulosarcome. Cellules lymphoblastiques avec des noyaux à contours irréguliers et de nombreuses mitochondries denses dans le cytoplasme. Présence de vacuoles anormales (v), dont l'une (→) est remplie de petites particules. (G × 12 000.)

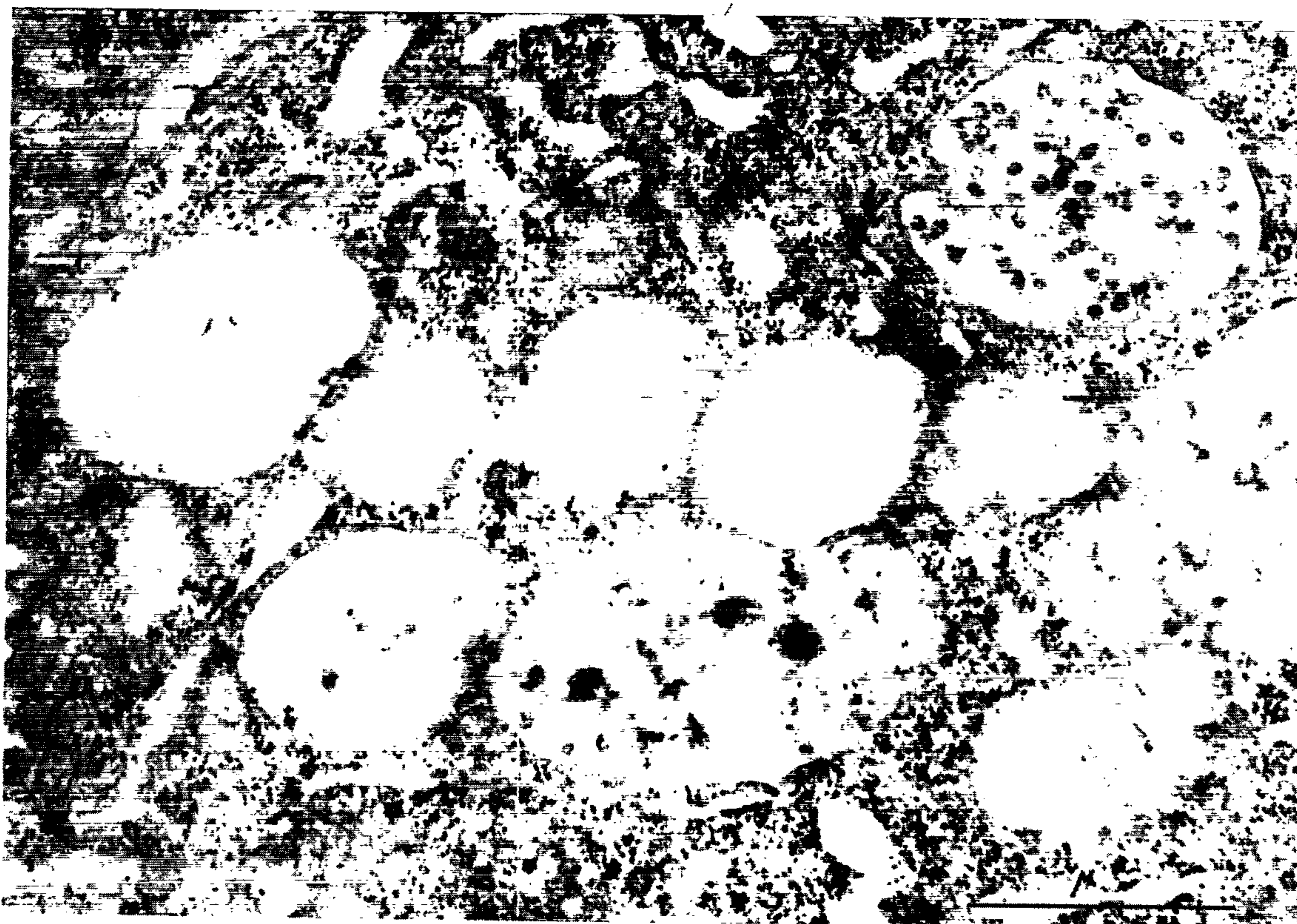
Fig. 2 et 3. — Lésions nucléaires. Fig. 2 : (nu) nucléole contenant des amas de granules très denses. Autour du nucléole de nombreux granules plus petits et très osmiophiles. (Chr), chromatine. Fig. 3 : autre noyau du même cas, granules anormaux (→) dispersés entre la chromatine (Chr) et le nucléole (nu). (G × 50 000.)




1


Chr
nu
2

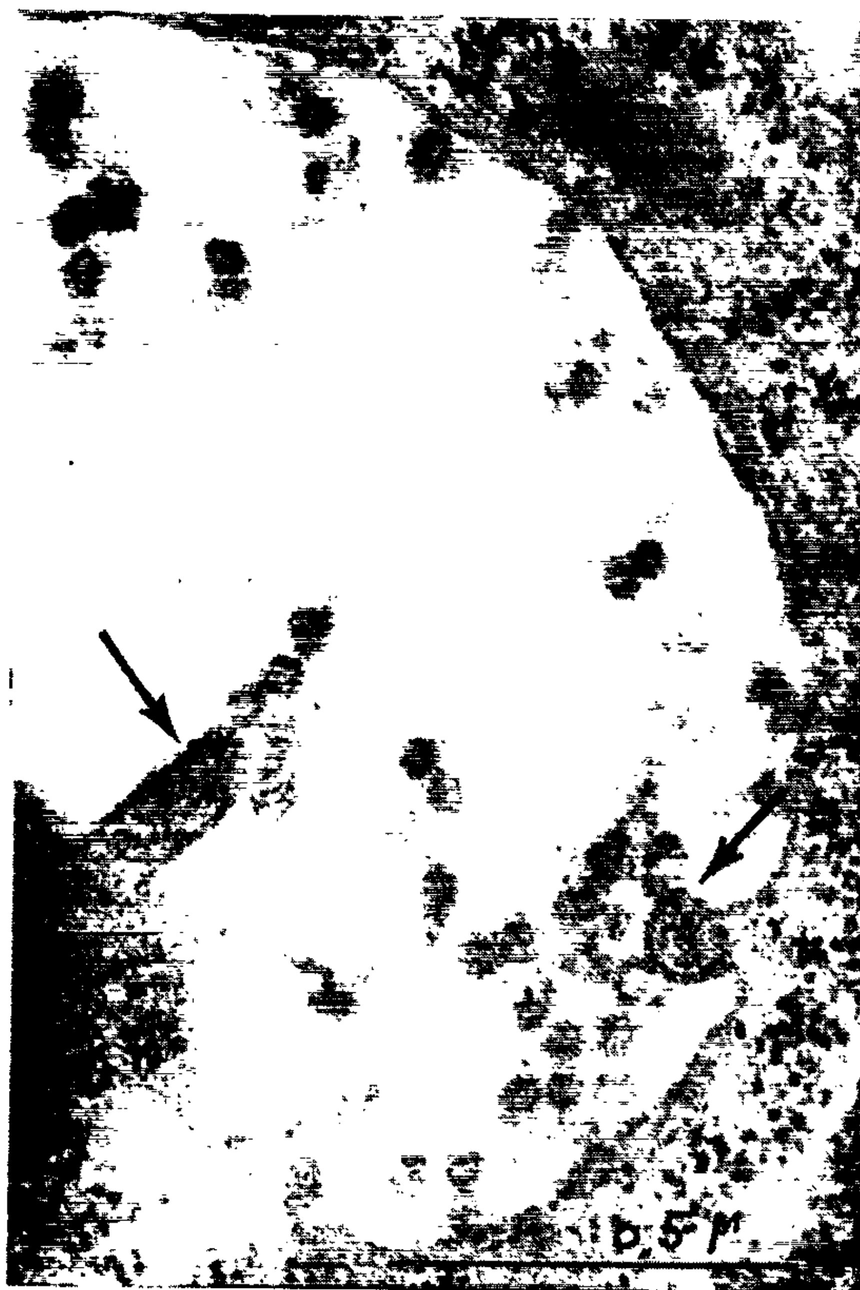

3



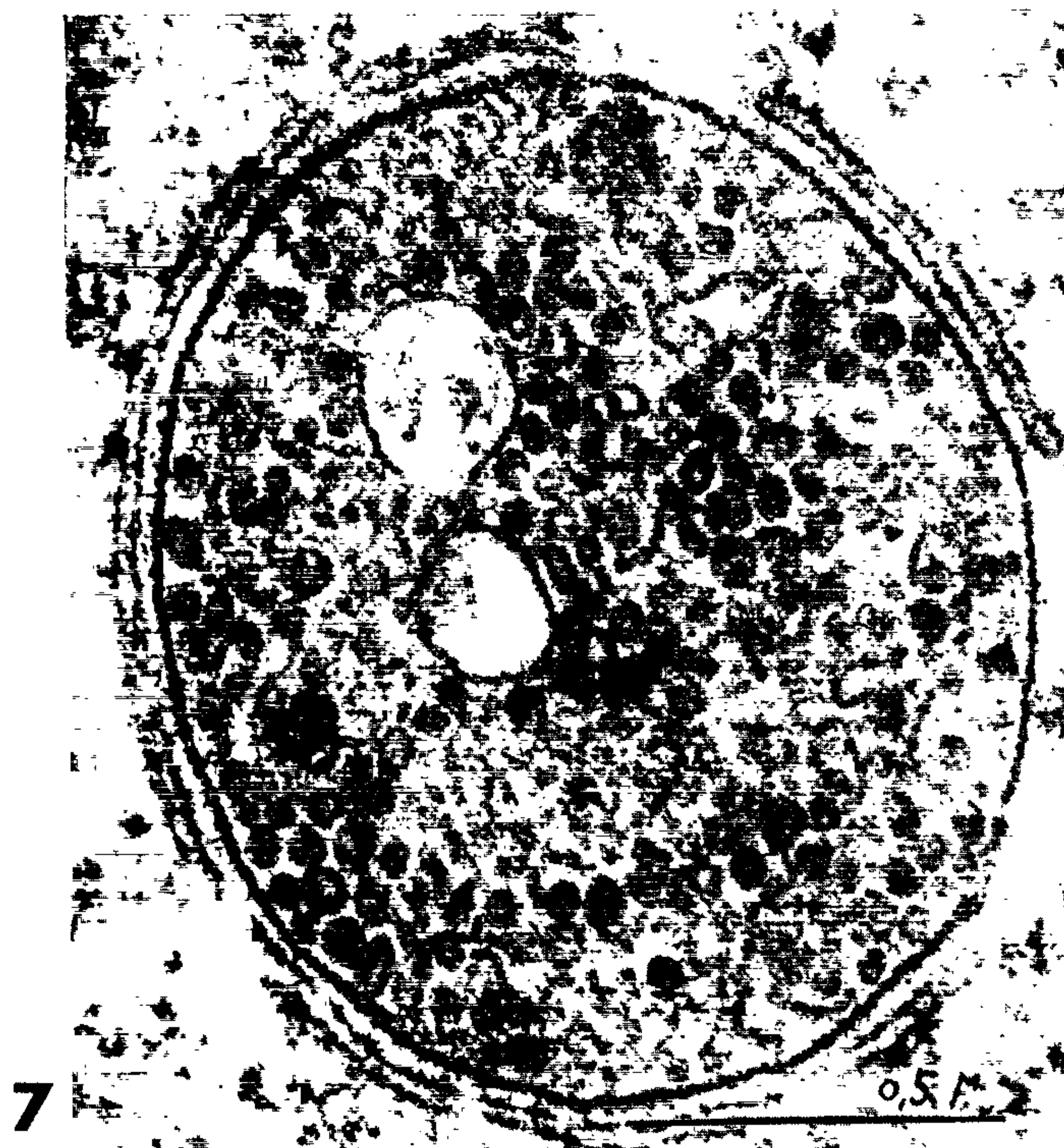
4



5



6




7




8




9

Fig. 4. — Cytoplasme d'une cellule réticulaire maligne. Groupe de vacuoles vides ou contenant de petites particules de taille homogène. (G × 30 000.)

Fig. 5. — Deux vacuoles remplies de nombreuses particules à centre clair. (G × 65 000.)

Fig. 6. — Vacuole contenant quelques particules. Villosités (→) au bord de la vacuole. (G × 65 000.)

Fig. 7 et 8. — Vacuoles cytoplasmiques remplies d'un nombre exceptionnellement élevé de particules. Fig. 7 : G × 65 000. Fig. 8 : G × 96 000.

Fig. 9. — Plus fort grossissement d'une vacuole. La double membrane des particules nettement visible (→). (G × 120 000.)

*b.* Elles peuvent être rapprochées des « *vacuoles composées* » ou « *corps multivésiculaires* », décrits dans des lymphocytes [(7), (8)], des ovocytes de rat (9) et des cellules cancéreuses (10). Ces formations ont un rapport avec l'appareil de Golgi, ce qui est douteux dans notre cas. Elles ne dépassent jamais la taille des mitochondries et ne renferment qu'un petit nombre de vésicules cernées d'une membrane unique.

*c.* Il s'agit d'un processus de *sécrétion* comparable à celui envisagé pour des tumeurs mammaires de la Femme par Haguenau (11). Mais l'image publiée par cet auteur, tout en montrant une certaine ressemblance, est différente des nôtres.

*d.* Il peut s'agir de *particules virales*. En faveur de cette interprétation on peut invoquer la grande homogénéité de la taille de ces éléments, et peut-être l'existence d'une membrane double.

Les images les plus ressemblantes aux nôtres furent publiées par Sorensen (12) dans un cas de myélome multiple chez l'Homme. Cet auteur trouvait des vacuoles cytoplasmiques énormes renfermant une grande quantité de particules dont la nature virale fut envisagée.

Il est évident que la morphologie seule ne peut apporter la preuve qu'il s'agisse effectivement de virus dans notre cas et, encore moins, d'un agent spécifiquement lié au processus malin. Mais c'est seulement en accumulant toutes les observations qu'on arrivera à se faire une idée précise sur l'étiologie de certaines affections malignes dont l'origine virale reste une hypothèse plausible.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) G. Millonig, *Vth Int. Congress for Electron Microscopy*, II, Academic Press, 1962, p. 8.
(2) F. H. Shipkey et B. Tandler, *Vth Int. Congress for Electron Microscopy*, II, Academic Press, 1962, p. 9.
(3) R. Leplus, J. Debray, J. Pinet et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2788.
(4) M. Bessis et J.-P. Thiéry, *Nouv. Rev. Fr. d'Hématologie*, 2, n° 3, 1962, p. 387.
(5) R. W. Hinz, G. Barski et W. Bernhard, *Exp. Cell. Res.*, 26, 1962, p. 571.
(6) P. Tournier, N. Granboulan et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2283.
(7) F. N. Low et J. A. Freeman, *Electron Microscopic Atlas of normal and leukemic human blood*, Mc Graw Hill Inc., New York, 1958.
(8) N. Granboulan, *Rev. d'Hématologie*, 15, n° 1, 1960, p. 57.
(9) J. R. Sotelo et K. R. Porter, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, n° 2, 1959, p. 327.

([10]) N. TAKAHASKI et N. K. MOTTET, *Lab. Invest.*, 11, n° 9, 1962, p. 743.
([11]) F. HAGUENAU, *Path. et Biol.*, 7, n^os^ 9-10, 1959, p. 989.
([12]) D. G. SORENSEN, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 219.

*Instituto de Investigaciones Hematologicas,*
*Academia Nacional de Medicina, Buenos Aires, Argentine*
et *Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer Villejuif, Seine.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 11 MARS 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

### DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce la mort, survenue le 23 février, de M. **BERNHARD PEYER**, Correspondant pour la Section de Géologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. **JEAN PIVETEAU**.

### INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX. PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **MAURICE PONTE**, élu Membre de la division des applications de la science à l'industrie le 21 janvier 1963, en remplacement de M. *Albert Portevin*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture de la Note publiée au *Journal officiel de la République française* annonçant que, par décret du 28 février 1963, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **ANDRÉ COUDER** signale la présence de M. **POL SWINGS**, Correspondant de l'Académie, Directeur de l'Institut d'astrophysique de l'Université de Liège. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

### CORRESPONDANCE.

M. **MAURICE LETORT** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Armand de Gramont*.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 25 mars 1946 et enregistré sous le nº 12.156, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Chimie.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du 22e Volume paru de son *Nouveau Traité de Chimie minérale*, en fait du 3e fascicule du tome VIII.

Ses 815 pages sont consacrées à l'étude du germanium, de l'étain et du plomb et contiennent un peu plus de 6 600 références bibliographiques.

Feux MM. Arakel Tchakirian et Pierre Bévillard, MM. A. Godfrin, Bernard Lemanceau, René Faivre et Raymond Weiss, M. Pascal lui-même, en ont assuré la rédaction.

L'Ouvrage suivant est adressé par M. **Paul Fourmarier** :

*Contribution à la connaissance des grandes disjonctions du Houiller belge* (*Tectonique cisaillante ou tectonique d'entraînement?*). *La faille du Carabinier au charbonnage de Boubier à Châtelet* (*Enseignements dans le domaine de la tectonique générale*), par Bernard Max Aderca.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Pierre Fleury et Jean-Paul Mathieu. *Physique générale et expérimentale*, d'après le Traité de J. Lemoine et A. Blanc. 1. *Mécanique physique*; 2. *Chaleur*, *Thermodynamique*, *États de la matière*; 3. *Vibrations*, *Mécaniques*, *Acoustique*; 4. *Images optiques*; 5. *Lumière*; 6. *Électrostatique*, *Courants continus*, *Magnétisme*; 7. *Courants alternatifs*, *Ondes hertziennes*; 8. *Atomes*, *Molécules*, *Noyaux*.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport nº 2035. *Théorie d'une métrologie du champ magnétique terrestre basée sur la résonance de noyaux atomiques polarisés*, par Georges Bonnet (Thèse, Grenoble).

3° Office de la recherche scientifique et technique Outre-mer. Institut de recherches scientifiques au Congo. *Publications et rapports du Service botanique* (*de* 1946 *à* 1962).

4° Henry Favre. *Étude théorique de l'influence d'une discontinuité de la section droite d'une barre conique sur la propagation des vibrations élastiques longitudinales*.

5° Henry Favre et Walter Schumann. *Sur une méthode interféro-photoélectrique pour la mesure des tensions en élasticité plane et sur ses possibilités d'application à la détermination des efforts au voisinage de la surface d'un corps solide et à la mesure des tensions thermiques*.

6° Euratom. *Déclaration de Monsieur Emanuel M. J. A. Sassen au nom de la Commission d'Euratom au sujet des négociations avec le Royaume-Uni faite au Parlement européen*. Strasbourg, 5 février 1963.

7° *Où en est l'Institut des Parcs nationaux du Congo et du Rwanda*, par H. de Saeger.

## DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Louis de Broglie** à la Cérémonie qui aura lieu le 15 mai, au Conservatoire national des arts et métiers, à Paris, à l'occasion du centième anniversaire de la naissance de **André Blondel**;

M. **Roger Heim** à la célébration du centième anniversaire de la fondation de la **National Academy of sciences**, qui aura lieu à Washington, au mois d'octobre 1963.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Dipsacacées. Développement de l'embryon chez le* Dipsacus sylvestris *Mill.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Comme les espèces de la famille déjà examinées, le *Dipsacus sylvestris* offre des variations qui dépendent surtout de la direction plus ou moins inclinée que prend dans l'œuf la première cloison. La plupart de ces variations peuvent être rapportées à une tétrade de la catégorie $A_1$, et les processus ultérieurs de division rappellent ceux du *Lycopsis arvensis* et ceux qui caractérisent le Type embryonomique des Composées.

Le *Dipsacus arvensis* Mill., en français Cardère commune, C. Sauvage ou Grande-Cardère, est une plante qui ne peut manquer d'attirer l'attention : elle est de taille élevée, pouvant atteindre et même dépasser 1,50 m; sa tige est robuste, hérissée d'aiguillons; en outre, elle est bisannuelle.

L. Beille [1] dans son Ouvrage de Botanique, particulièrement documenté et très condensé, lui reconnaît, parmi les caractères importants pour la systématique : 1° des caractères l'apparentant aux Rubiales; 2° des caractères spéciaux, dont les uns sont, en même temps, ceux de la famille, par exemple la présence d'un involucelle, un gynécé unicarpellé, une graine albuminée, et dont les autres sont propres au genre, par exemple les capitules globuleux, les paléoles rigides, subulées, spinescentes, un involucelle à quatre dents, un calice tétragone, tronqué, cilié.

La systématique ne paraît pas faire état d'autres caractères. On comprend aisément que ceux qu'elle apporte peuvent tout au plus servir pour diagnoses d'adultes, qu'il est nécessaire de déterminer des affinités plus profondes : de partir des origines, de recourir à l'histoire du développement, à beaucoup de questions qu'envisage la *Cinématique de la vie* [2], primordialement à l'embryogénie, à ses lois fondamentales tirées de la marche de la segmentation (le *cell-lineage* des auteurs de langue anglaise) depuis l'œuf unicellulaire jusqu'à la différenciation des rudiments des parties organiques.

A ce dernier point de vue, chez le *Dipsacus sylvestris*, comme chez les autres espèces de la famille, les variations profondes qui apparaissent, dès les premiers stades, dans le mode de construction des formes, demandent à être particulièrement remarquées.

Ainsi, dans le cas le plus général d'une première cloison plus ou moins voisine de l'horizontalité, qui sépare une cellule apicale, *ca*, et une cellule basale *cb*, la cloison suivante qui intervient dans *ca*, n'étant pas strictement

verticale, normale à la précédente, mais plutôt plus ou moins oblique, la tétrade proembryonnaire qui correspond à la deuxième génération doit cependant être considérée comme appartenant à la catégorie $A_1$ et non $B_1$. Il importe surtout de s'en rapporter aux divisions suivantes. Dans une tétrade en $B_1$, les deux cellules filles issues de *ca* sont nettement *hétérodynames*; elles donnent naissance à quatre blastomères groupés en tétraèdre, dont l'un, au sommet, se différencie en cellule épiphysaire et dont les trois autres, appuyés sur la première paroi, engendrent la partie cotylée *s. stricto*. Par contre, chez le *Dipsacus*, les cellules filles de *ca* sont nettement *homodynames*, se comportant, dans leurs processus suivants de segmentation et leurs destinées, avec équipollence, comme il a été établi au sujet du type embryonomique du *Senecio vulgaris* L. Tous détails, à ce sujet, ont été exposés à l'occasion du *Geum urbanum* en 1922 ([4]) et de ma publication, en 1939, sur « *Embryogénie et Classification* » ([5]).

D'autre part, il a été indispensable de multiplier les observations et de réunir un grand nombre de dessins, pour bien comprendre comment, de l'examen des irrégularités et des variations secondaires rencontrées, pouvait se dégager le *plan général* de construction des formes, au niveau de *ca* particulièrement, et les analogies de ce plan avec celui du type fondamental des Composées ([3]). Étant donné que la très grande majorité des formes observées chez le *Dipsacus* offrent, par suite de la position plus ou moins voisine de l'horizontalité de la première paroi, les étroits rapports avec celles du *Lycopsis arvensis* ([6]), j'emploierai, pour désigner les blastomères constitutifs de ces formes, les lettres qui ont déjà servi au sujet de cette dernière espèce. Au cours des descriptions toutefois, seront rappelées les lettres indiquant les homologies avec les blastomères des dernières Dipsacacées étudiées.

Les figures 2 et 3 montrent la direction, voisine, tantôt de la verticale, tantôt de l'horizontale, que peut prendre, chez le *Dipsacus sylvestris*, avec tous les intermédiaires visibles en 4, 5, 6, la première paroi de segmentation de l'oospore (*fig.* 1); cette paroi sépare les deux blastomères primordiaux *a* (homologue de *ca*), et *b* (homologue *cb*). Le proembryon tricellulaire offre différents aspects; il résulte de la division de *b* (ou *cb*) qui donne naissance à *m* (homologue à *e*) et à *ci* (homologue de *f*) et qui se trouve ainsi à l'origine d'une tétrade globuleuse en $A_1$ et à celle d'un Proarchétype ([7]). La forme tétracellulaire, visible en 7, n'est pas la tétrade caractéristique de la deuxième génération cellulaire; elle résulte de la division de *ci*, engendrant les deux éléments *n* et *n'* (généralement homologues de *o* et de *p*). En 8, le proembryon pentacellulaire résulte de la segmentation de *m* (ou *e*).

En 9 et 11, apparaît la cloison à peu près verticale divisant le blastomère *ca*. Cette cloison est nettement oblique en 10, mais n'en sépare pas moins deux éléments qui se comportent comme générateurs de cellules-

quadrants telles qu'elles peuvent se présenter plus tard, en 16 et 17, par exemple. En 14, elles sont normalement séparées, en voie de séparation

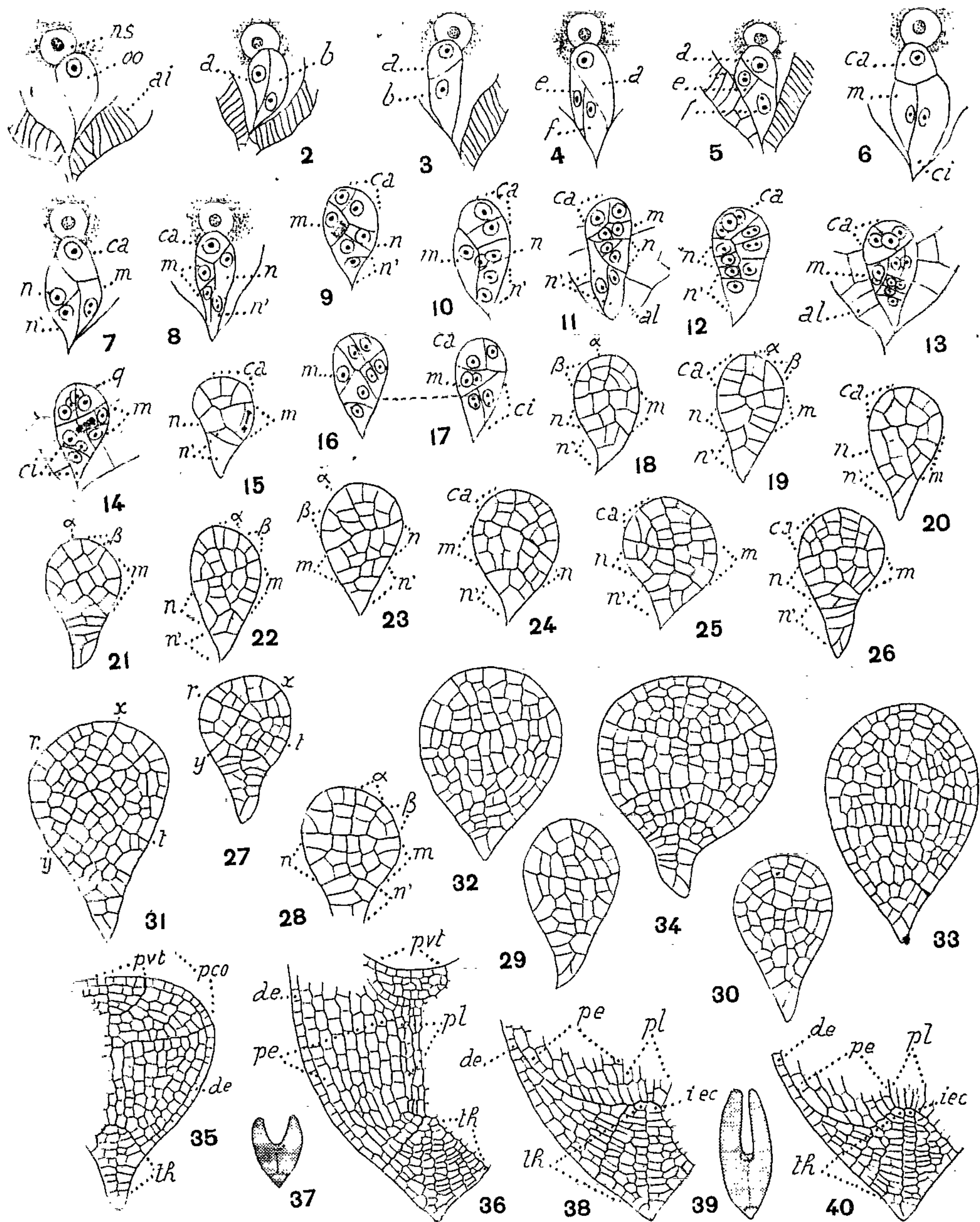


Fig. 1 à 40. — *Dipsacus sylvestris* Mill. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *oo*, oospore; *ns*, noyau secondaire du sac ou trophime; *ai*, assise interne du tégument; *al*, albumen; *a* et *b* (ou *ca* et *cb*), les deux premiers blastomères); *e* et *f* (ou *m* et *ci*), cellules filles de *b* ou de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *q*, quadrants; α et β, cellules filles des quadrants; *pco*, partie cotylée, *s. lato*; *pvt*, point végétatif de la tige; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *th*, tissu hypophysaire; *iec*, initiales de l'écorce radiculaire. (G × 180 pour 1 à 34; 140 pour 35, 36, 38, 40; 15 pour 37 et 39 qui sont les schémas d'où sont tirés les détails de 36 et 38.)

en 12 et 13. Pendant ce temps, *m* a produit deux éléments (*fig.* 9, 10, 13), trois, quatre (*fig.* 14); et *ci*, trois (*fig.* 9, 10), puis quatre et un plus grand nombre en 11, 12, 13. Les figures 16 et 17 représentent deux coupes successives d'un même proembryon; deux quadrants, en 16, au premier plan, sont partagés par une paroi oblique, en 17, au deuxième plan, les deux autres quadrants sont partagés par une paroi à peu près verticale.

A partir de la figure 15, se produit la division des quadrants, en deux éléments $\alpha$ et $\beta$, par cloisons anticlines à direction verticale généralement (*fig.* 15, 18 *à gauche*, 19 *à droite*), plus rarement à direction horizontale (*fig.* 9 *à gauche*), parfois même tangentielle (*fig.* 18, 20 *à droite*). Passé ce stade, le sommet du proembryon montre une parfaite organisation : au centre autour de l'axe, le point végétatif de la tige, *pvt*, originaire de $\alpha$, latéralement à droite et à gauche, *pco*, *s. stricto*, originaire de $\beta$ (*fig.* 21 à 26, 28).

Dans la région inférieure du corps, il est moins aisé de suivre la multiplication cellulaire. Aux dépens de *m*, mono puis bicellulaire en 16 et 17, se constitue un groupement (*fig.* 20 à 26, 28) dont tire origine une portion latérale de l'hypocotyle; *n* (*fig.* 18 et suiv.) se comporte parallèlement et donne la deuxième portion; *n'*, le plus souvent mal délimité, présiderait à la construction du cône hypophysaire.

Certaines formes paraissent asymétriques (*fig.* 29, 30). Chez d'autres, se détachent des secteurs dérivés d'une première cloison, soit transversale, soit voisine de la verticale, comme elle se voit en 2 et 4, et orientées l'une et l'autre dans les coupes selon les lignes *r-t* et *x-y* (*fig.* 27, 31). Ces formes peuvent ainsi faire l'objet d'une double interprétation, rappelant celles qui ont été rencontrées chez le *Knautia arvensis* ([8]).

Plus tard, la masse centrale offre un aspect homogène et la séparation de différentes régions dans son intérieur devient purement hypothétique (*fig.* 32 à 34). Au moment où apparaissent les protubérances cotylédonaires, les histogènes, dermatogène d'abord, puis périblème et plérome commencent à se différencier (*fig.* 35, 36). Au sommet, se distingue le point végétatif de la tige *pvt*, ou tissu épiphysaire; à la base, se constitue le tissu hypophysaire, *th*, ou tissu de pénétration. Il est difficile de préciser les origines de ce dernier tissu, celle des éléments produits par *n'* qui lui donnent naissance; en 33, 34, il comprendrait 1-2 assises, 4 ou 5 en 35, bien plus d'une dizaine en 36, 38, une vingtaine dans l'embryon subadulte (*fig.* 40). Au sommet de ce tissu, constitué d'éléments aplatis, très serrés, se différencient les initiales de l'écorce radiculaire, *iec*, au-dessous, la coiffe et un suspenseur fort réduit.

Finalement, on se trouve amené à formuler les conclusions suivantes : — 1° l'embryogénie du *Dipsacus sylvestris* offre des variations comparables à celles qui se présentent dans la même famille, chez le *Scabiosa columbaria* ([8]), le *Cephalaria ratarica* ([9]), le *Knautia arvensis* ([10]); — 2° chez le

*Dipsacus*, la construction des formes dépend surtout de la direction, très voisine de l'horizontale, de la première paroi de segmentation, d'où résulte la séparation d'une cellule apicale, *ca*, et d'une cellule basale, *cb*; — 3° une cloison oblique en *cb* et à peu près verticale en *ca* présuppose la formation d'une tétrade globuleuse de la catégorie $A_1$; — 4° les processus de division aux dépens de *ca* rappellent ceux du type embryonomique du *Senecio vulgaris* (³); — 5° l'embryon du *Dipsacus sylvestris* appartient à un Proarchétype de la série A, du premier groupe embryogénique et se rattache à l'Archétype des Composées au même titre que le *Lycopsis arvensis* (⁶).

Il n'est pas possible de résumer dans un tableau récapitulatif les règles trop variables et mal définies du développement de l'embryon du *Dipsacus*; on peut néanmoins indiquer, seulement en se limitant à la première génération, les destinées des principaux blastomères et, en même temps, les origines des parties fondamentales du corps qu'ils engendrent. Le même tableau est valable pour le *Lycopsis arvensis*.

*Première génération.*

| | | |
|---|---|---|
| Deux cellules, deux étages | *ca* qui engendre *pvt* + *pco s. stricto* | |
| | *cb* qui engendre trois secteurs | $m + n = phy + icc$, |
| | | $n' = iec + co + s$. |

Quand on compare le mode de construction de ces *Types irréguliers* avec celui de la plupart des Archétypes, du *Myosurus minimus* (¹¹), du *Geum urbanum* (⁴), de l'*Hyoscyamus niger* (¹²), par exemple, dont les lois sont bien ordonnées et constantes, on ne peut manquer d'être surpris de leurs profondes différences et d'éprouver les plus grandes difficultés pour les expliquer. C'est le cas de rappeler, à cet égard, ce qu'écrivait, en 1912, d'Arcy W. Thompson et que j'ai en partie reproduit en 1937 (¹³) : « Le problème du développement est beaucoup plus malaisé qu'on ne l'avait tout d'abord soupçonné;... les questions d'organogénie et de phylogénie ne sont ni simples ni près d'être résolues, mais de la plus formidable complexité ».

On est souvent plongé dans le plus grand embarras, mis en présence, tantôt d'écarts imprévus, tel le cas des *Galeopsis* ou *Lamium* parmi les Labiatiflores, tantôt de rapprochements bien inattendus, dans le cas par exemple du *Muscari comosum* (¹⁴) et du *Senecio vulgaris* [(³), (¹⁴)].

(*) Séance du 4 mars 1963.

(¹) L. Beille, *Précis de Botanique pharmaceutique*, 2, Maloine, Paris, 1935, p. 1607.

(²) R. Souèges, *La cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, s. d.

(³) R. Souèges, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 254 et 355.

(⁴) R. Souèges, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1070 et 1197; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 70, 1923, p. 645.

(⁵) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, fasc. X, Hermann, Paris, 1939, p. 48.

(⁶) R. Souèges, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 233.

(7) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536.
(8) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 465.
(9) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 45.
(10) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1190.
(11) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 486; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 58, 1911, p. 546 et suiv.
(12) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1279; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 236.
(13) R. SOUÈGES, *Les lois du développement*, fasc. VIII, Hermann, Paris, 1937, p. 88.
(14) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 233; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 29, 1932, p. 11.

*(Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du milieu aquatique sur l'absorption et l'accumulation des ions nitriques chez une espèce végétale amphibie.* Note (*) de M. **Raoul Combes**, M[lles] **Simone Guilloux** et **Françoise Demailly**.

Étude, chez le *Veronica Anagallis* croissant en milieu aquatique, de la répartition entre les divers organes, des deux parts de nitrates qui pénètrent dans la plante, celle qui participe aux synthèses protidiques et celle qui s'immobilise à l'état de nitrate de potassium jusqu'à la fin de la végétation.

Nous avons antérieurement montré que le *Veronica Anagallis* croissant en milieu aquatique, où il absorbe et accumule d'importantes quantités de nitrate qu'il n'utilise pas, les immobilise pour la plus grande part dans sa tige (1).

Nous avons repris l'expérimentation en 1960, et l'avons répétée en 1961, pour étudier les variations que subit l'accumulation des nitrates dans cette plante au cours de la croissance, et les comparer à celles de l'azote organique, et à celles de divers minéraux : $PO_4$, K, Ca, Mg.

Les cultures ont été faites, comme celles de 1958-1959, au Laboratoire de Biologie végétale de Fontainebleau, dans le même bassin, et en utilisant une terre et une eau courante semblables. La différence principale entre l'expérimentation des années 1960 et 1961 et celle de 1958-1959 a été une avance de la date des semis. La série de cultures de 1958-1959 avait comporté un semis tardif, rendant possible une croissance lente des plantes, qui pouvait ainsi se prolonger jusqu'à l'hiver et pendant l'hiver sans que l'émersion eût lieu; les plantes des cultures de 1960 et 1961 ont été semées un mois plus tôt, au début d'avril au lieu du début de mai, et les conditions

CONCENTRATIONS EN $NO_3$ DANS LES TIGES

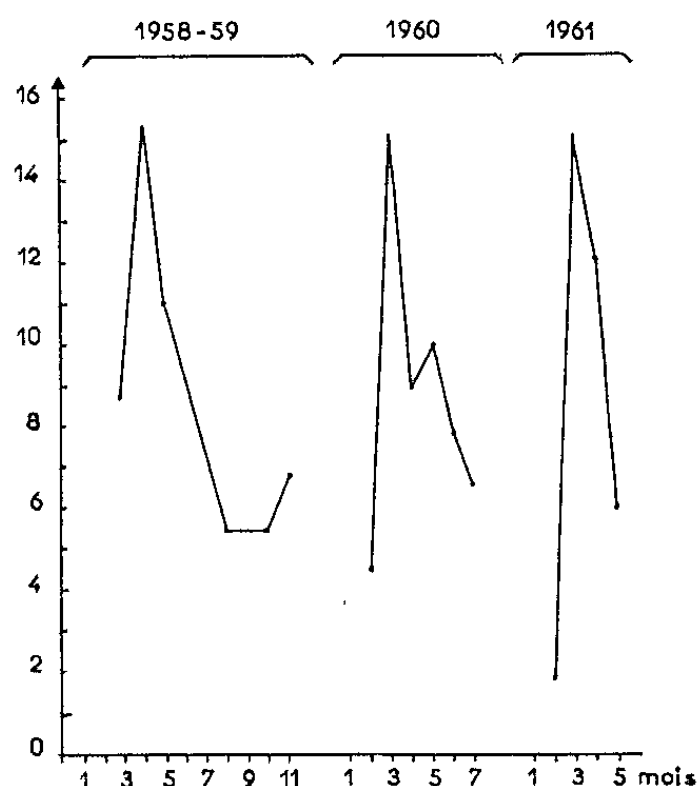



Fig. 1.

TABLEAU I.

*Variations des quantités de* $NO_3$, $PO_4$, K, Ca, Mg
(en méquiv-g pour 100 de substance sèche).

| Plantes âgées de (mois)... | | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Feuilles | $NO_3$ | 8 | 56 | 23 | 21 | 23 | 14 |
| | $PO_4$ | 95 | 46 | 46 | 35 | 19 | 21 |
| | K | 124 | 171 | 140 | 95 | 98 | 91 |
| | Ca | 145 | 167 | 274 | 196 | 90 | 142 |
| | Mg | 19 | 11 | 20 | 15 | 11 | 10 |
| Tiges | $NO_3$ | 72 | 243 | 143 | 160 | 126 | 107 |
| | $PO_4$ | 86 | 32 | 30 | 18 | 9 | 9 |
| | K | 219 | 312 | 300 | 293 | 274 | 226 |
| | Ca | 91 | 176 | 201 | 187 | 150 | 152 |
| | Mg | 32 | 10 | 13 | 11 | 12 | 9 |
| Racines adventives | $NO_3$ | – | – | – | 37 | 44 | 38 |
| | $PO_4$ | – | – | – | 19 | 18 | 15 |
| | K | – | – | – | 160 | 161 | 136 |
| | Ca | – | – | – | 68 | 78 | 117 |
| | Mg | – | – | – | 32 | 16 | 23 |
| Racines souterraines | $NO_3$ | 12 | 42 | 25 | 20 | 34 | 19 |
| | $PO_4$ | 94 | 70 | 43 | 23 | 34 | 37 |
| | K | 223 | 204 | 129 | 84 | 93 | 68 |
| | Ca | 50 | 95 | 82 | 79 | 87 | 88 |
| | Mg | 31 | 53 | 25 | 70 | 71 | 43 |
| Ensemble de la plante | $NO_3$ | 12 | 106 | 65 | 85 | 77 | 67 |
| | $PO_4$ | 94 | 46 | 40 | 25 | 14 | 14 |
| | K | 161 | 162 | 194 | 191 | 195 | 170 |
| | Ca | 114 | 156 | 222 | 173 | 152 | 141 |
| | Mg | 23 | 19 | 18 | 17 | 13 | 12 |

de croissance : température, ensoleillement, ont été telles que les récoltes de 1960 ont atteint rapidement des poids très supérieurs à ceux des récoltes de 1958-1959, et que les plantes de 1961 sont parvenues en 5 mois à des poids semblables à ceux qui n'avaient été atteints qu'en 7 mois par les plantes de 1960.

Malgré ces différences entre les trois années dans les conditions de culture, et les différences de rapidité de croissance qui en furent les conséquences, les résultats obtenus dans les dosages, et rapportés à 100 parties de substance sèche, exprimant, par conséquent, les *concentrations des tissus* en $NO_3$, ont fait apparaître une localisation des nitrates, et des concentrations maximales, semblables chez les trois lots de plantes. Les concentrations les plus élevées en $NO_3$ ont toujours été trouvées dans les tiges, et elles ont été très voisines les unes des autres, quoique situées à des temps différents dans la vie de la plante (*fig.* 1) : 15,3 % de substance sèche au 4$^e$ mois en 1958, 15,1 % en 1960 au 3$^e$ mois et 15 % au 3$^e$ mois également en 1961.

TABLEAU II.

*Variations des quantités de* $NO_3$, $PO_4$, K, Ca, Mg
(en méquiv-g dans une plante).

| | Plantes âgées de (mois)... | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Feuilles | $NO_3$ | 0,02 | 1,10 | 1,6 | 3,0 | 5,5 | 3,3 |
| | $PO_4$ | 0,11 | 0,91 | 3,1 | 4,9 | 4,6 | 5,1 |
| | K | 0,17 | 1,39 | 9,5 | 13,3 | 23,1 | 21,6 |
| | Ca | 0,21 | 3,26 | 18,6 | 27,4 | 44,8 | 34,0 |
| | Mg | 0,02 | 0,22 | 1,3 | 2,1 | 2,7 | 2,3 |
| Tiges | $NO_3$ | 0,02 | 2,48 | 6,5 | 24,8 | 43,2 | 49,8 |
| | $PO_4$ | 0,02 | 0,32 | 1;3 | 2,8 | 3,1 | 4,2 |
| | K | 0,07 | 3,50 | 14,0 | 45,0 | 94,0 | 105,5 |
| | Ca | 0,03 | 1,80 | 9,1 | 29,0 | 51,3 | 70,9 |
| | Mg | 0,01 | 0,10 | 0,6 | 1,8 | 4,2 | 4,2 |
| Racines adventives | $NO_3$ | – | – | | 1,5 | 4,7 | 7,1 |
| | $PO_4$ | – | – | – | 0,8 | 1,9 | 2,8 |
| | K | | | | 6,6 | 17,2 | 25 |
| | Ca | – | – | – | 2,8 | 8,3 | 21,6 |
| | Mg | – | – | – | 1,3 | 1,7 | 4,2 |
| Racines souterraines | $NO_3$ | 0,06 | 0,27 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| | $PO_4$ | 0,04 | 0,46 | 0,8 | 1,1 | 0,2 | 0,3 |
| | K | 0,13 | 1,30 | 2,3 | 0,9 | 0,7 | 0,6 |
| | Ca | 0,01 | 0,63 | 1,5 | 0,8 | 0,6 | 0,7 |
| | Mg | 0,01 | 0,35 | 0,4 | 0,7 | 0,5 | 0,4 |
| Ensemble de la plante | $NO_3$ | 0,10 | 3,85 | 8,5 | 29,5 | 53,6 | 60,4 |
| | $PO_4$ | 0,17 | 1,69 | 5,2 | 9,6 | 9,8 | 12,4 |
| | K | 0,37 | 6,19 | 25,8 | 65,8 | 135,0 | 152,7 |
| | Ca | 0,25 | 5,69 | 29,2 | 60,0 | 105,0 | 127,2 |
| | Mg | 0,04 | 0,67 | 2,3 | 5;9 | 9,1 | 11,1 |

Par ailleurs, les trois courbes de variation de la concentration des tissus de la tige en $NO_3$ présentent des caractéristiques semblables : montée rapide jusqu'à un maximum de 15 %, immédiatement suivie d'une baisse qui ramène la concentration aux environs de 6 %.

Les graphiques exprimant les *variations réelles des quantités* de $NO_3$ existant dans les tiges d'une plante aux divers stades de la croissance, qui seules permettent de juger de l'accumulation ou de la diminution des espèces chimiques (*fig.* 2), montrent que, dans les cultures de 1960 et celles de 1961, l'accumulation des nitrates a été continue du début à la fin de la végétation. Les *baisses de concentration* représentées dans les graphiques de la figure 1 ne résultent donc pas de diminutions des quantités de nitrates existant dans les organes, mais simplement du fait que la substance des tiges en cette période de la vie de la plante s'enrichit en matériaux autres que les nitrates beaucoup plus vite qu'elle ne s'enrichit en nitrates.

La courbe de variation des quantités de nitrates accumulées dans les tiges d'une plante en 1958-1959 diffère des deux autres en ce qu'elle montre

un arrêt de l'accumulation des ions nitriques en octobre, suivi d'une baisse, et plus tard d'une reprise de l'accumulation. Ces particularités de la courbe peuvent être dues à l'action des basses températures de l'automne et de l'hiver; nous poursuivons l'expérimentation en vue de préciser ce point.

Nous avons réuni, dans le tableau I, les résultats, rapportés à 100 parties de substance sèche, des dosages de $NO_3$, $PO_4$, K, Ca, Mg, effectués dans les feuilles, les tiges et les racines des plantes cultivées en milieu aquatique en 1960, et dans le tableau II, les résultats de ces mêmes dosages rapportés à une plante; tous sont exprimés en milliéquivalents-grammes.

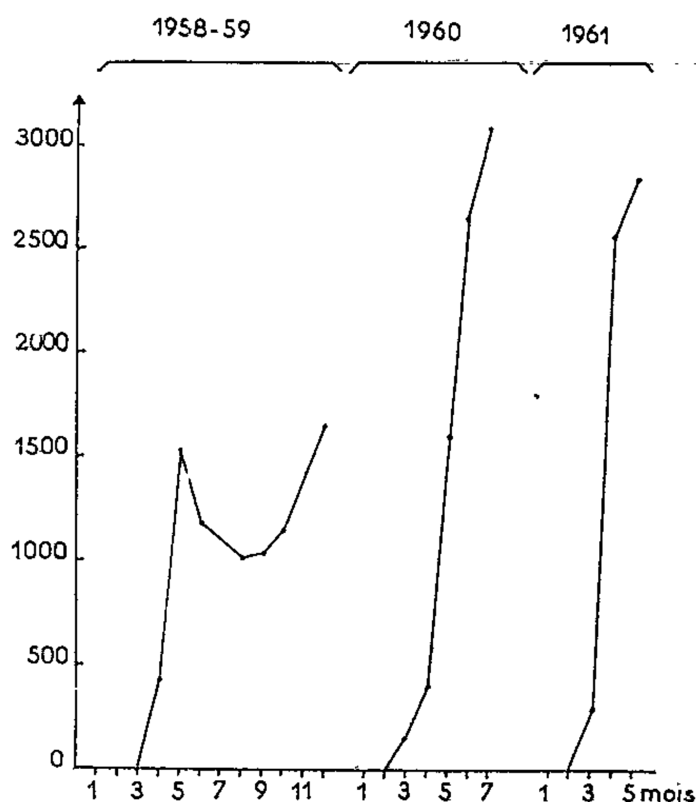



Fig. 2.

L'examen du tableau I permet de constater que les tiges, organes présentant les plus fortes concentrations en $NO_3$, ont aussi les plus fortes concentrations en K.

Constatons, en outre, que les racines adventives se distinguent des racines souterraines par des teneurs plus élevées en $NO_3$ et en K.

Dans les tiges, les teneurs des organes en K augmentent en même temps que les teneurs en $NO_3$ au début du développement, atteignent leur maximum au même stade de la croissance, chez les plantes de 3 mois, et diminuent ensuite.

L'examen des résultats rapportés à une plante (tableau II) montre que, dans l'ensemble de la plante, les quantités de K augmentent, comme les quantités de $NO_3$, de façon continue depuis la germination jusqu'à la fin de la croissance. Le parallélisme des variations que subissent l'azote nitrique et le potassium permet de penser que la presque totalité des ions nitriques est prise au milieu extérieur et accumulée dans les tissus sous forme de nitrate de potassium.

L'azote entre dans la plante, pour la presque totalité, à l'état d'ions nitriques; si l'on dose l'azote total aux différents stades de la croissance, et qu'on exprime les résultats en $NO_3$, on connaît donc approximativement les quantités d'ions nitriques qui ont pénétré à chacun de ces stades. Les dosages d'ions nitriques effectués parallèlement indiquent les quantités qui sont demeurées à l'état de $NO_3$ inutilisé; enfin, le *Veronica*

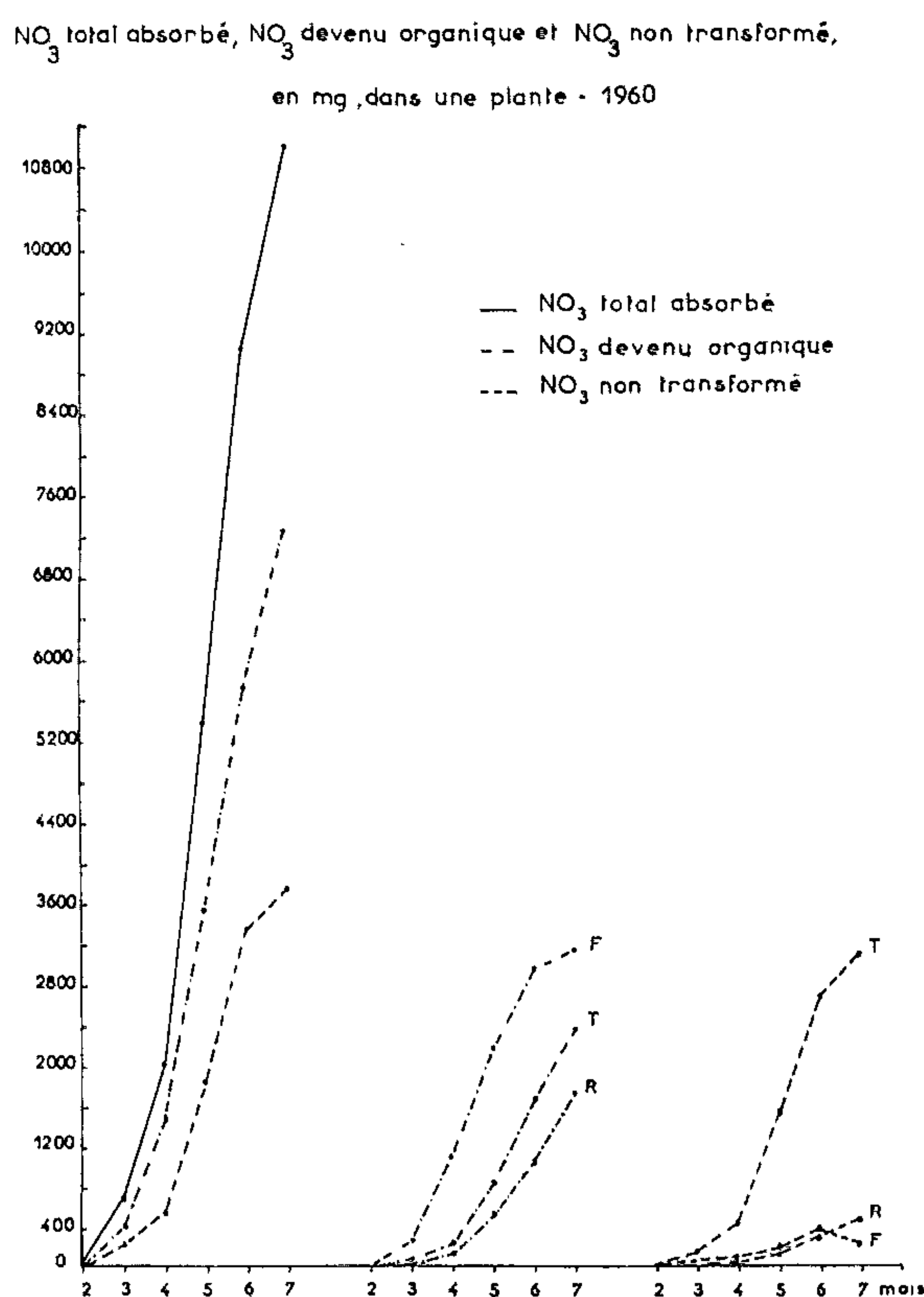



Fig. 3.

*Anagallis* aquatique ne renfermant que des quantités minimes d'azote ammoniacal, on obtient par différence entre l'azote total et l'azote nitrique, exprimés en $NO_3$, les quantités qui ont été transformées en azote organique. La figure 3 réunit les graphiques ainsi obtenus. Les quantités de $NO_3$ sont exprimées en milligrammes contenus, soit dans l'ensemble d'une plante (*à gauche*), soit dans ses diverses parties : feuilles, F, tiges, T, racines, R (*au centre* et *à droite*).

Ces graphiques permettent de suivre l'entrée des ions nitriques dans la plante, de distinguer la part transformée en composés organiques de celle demeurée inutilisée. A la fin de la croissance, il est entré dans la plante une quantité totale de $NO_3$ de 11 g. Une partie, 7,3 g, est entrée dans les réactions de synthèse et se trouve à la fin de la croissance, sous forme de matières organiques azotées; dans les feuilles, 3,1 g; dans les tiges, 2,4 g,

et dans les racines, 1,8 g. L'autre partie, 3,7 g, s'est accumulée à l'état de $NO_3$ sans subir de transformation; la plus grande part, 3 g, a été immobilisée dans la tige; 0,5 g seulement se trouve dans les racines et 0,2 g dans les feuilles.

C'est cette dernière partie de l'absorption des nitrates qui est inhibée chez les plantes vivant dans l'air ([2]). Croissant en milieu aquatique, la plante amphibie *Veronica Anagallis* absorbe les ions nitriques nécessaires à ses synthèses de protides, et elle absorbe, en outre, d'une façon continue, jusqu'à la fin de son développement, d'autres quantités très importantes d'ions nitriques qui s'accumulent dans les tissus sans être utilisées si la plante demeure en immersion. Chez les individus croissant en milieu aérien, l'absorption des nitrates non suivie d'utilisation est supprimée. La croissance en milieu aérien bloque donc cette dernière.

Les fortes concentrations du milieu nutritif exercent les mêmes effets de bloquage sur cette absorption des nitrates non suivie d'utilisation ([3]).

Rappelons enfin l'intéressante observation de Marthaler sur le cas du *Chenopodium album*, plante qui absorbe et accumule les nitrates sans pouvoir les utiliser; elle réalise ses synthèses de protides à partir de l'azote ammoniacal.

De ces divers faits nous tirons la conclusion qu'il existe une indépendance plus ou moins complète, chez les végétaux qui accumulent des quantités importantes de nitrates, entre l'absorption des ions nitriques liée aux besoins du métabolisme protidique et l'absorption des ions nitriques n'aboutissant qu'à la constitution de réserves nitriques inutilisées. Nous pensons que ces deux formes de l'absorption des nitrates résultent de mécanismes physiologiques différents, la seconde se montrant beaucoup plus sensible aux actions de certains facteurs du milieu extérieur. Le mécanisme de cette dernière forme d'absorption paraît se manifester surtout dans des milieux intérieurs qui sont ceux de tissus jeunes, ou ceux de tissus de divers âges ayant conservé certains caractères chimiques et physiques de tissus jeunes : forte teneur en eau, faible consistance, pauvreté en matériaux inertes accumulés.

(*) Séance du 4 mars 1963.

([1]) R. Combes, S. Guilloux et M.-P. Courot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 826.

([2]) R. Combes, A. Brunel et A. Chabert, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 69.

([3]) R. Combes et M. Malzieu, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 816.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sous-structures et applications $\mathcal{H}$-covariantes.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Ordres doubles. Sous-structures dans une catégorie au-dessus d'une catégorie inductive; applications : sous-catégories $\mathcal{H}$-structurées et sous-$\mathcal{H}$-espèces de structures. Cette Note fait suite à trois Notes antérieures (1) dont nous reprenons la terminologie et les notations.

1. Ordres doubles.

Définition. — Une espèce de structures dominée (1) par la catégorie des homomorphismes entre classes ordonnées sera appelée *espèce de structures ordonnée.*

Soit $\Omega_0$ la classe des catégories $\mathcal{S}$ telles que $\mathcal{S}$ définisse un ordre sur la classe $\mathcal{S}_0$ de ses unités (c'est-à-dire deux morphismes de $\mathcal{S}$ ayant le même ensemble d'unités sont identiques). Une espèce de structures ordonnée s'identifie à une espèce de morphismes $(\mathcal{C}, F)$ telle que $F(e)\in\Omega_0$ pour tout $e\in\alpha(F)_0$.

Définition. — Une espèce de structures ordonnée $(\mathcal{C}, F)$ telle que $\mathcal{C}\in\Omega_0$ sera appelée *espèce de structures biordonnée.*

Définition. — Soit $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ une catégorie double (1) telle que $\mathcal{S}^{\cdot}\in\Omega_0$ et $\mathcal{S}^{\perp}\in\Omega_0$; alors on dira que $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ définit un *ordre double* sur la classe $(\mathcal{S}^{\perp}_0)_0$ des sommets de $\mathcal{S}$.

Proposition. — *Pour qu'une catégorie double $(\mathcal{S}^{\cdot}, \mathcal{S}^{\perp})$ définisse un ordre double sur $(\mathcal{S}^{\perp}_0)_0$, il suffit que deux éléments de $\mathcal{S}$ ayant le même ensemble de sommets soient identiques.*

Les sommets de $f\in\mathcal{S}$ sont les éléments

$$\alpha^{\cdot}(\alpha^{\perp}(f)),\quad \alpha^{\cdot}(\beta^{\perp}(f)),\quad \beta^{\cdot}(\alpha^{\perp}(f))\quad \text{et}\quad \beta^{\cdot}(\beta^{\perp}(f)).$$

La notion d'ensemble deux fois ordonné de Cantor (2) est un cas particulier de la notion d'ordre double. On peut de même généraliser la notion d'ensemble $n$ fois ordonné de Cantor à partir de la notion de catégorie $n$-uple définie par récurrence de la manière suivante :

Définition. — On appellera *catégorie n-uple* une catégorie structurée par une catégorie $(n-1)$-uple.

2. Sous-structures. — Soit $(\mathcal{C}, \pi, \mathcal{H}, \mathcal{S})$ une catégorie d'homomorphismes (3) telle que $\mathcal{S}$ contienne le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{H}$. Supposons que $\mathcal{C}$ soit une catégorie inductive (4), la relation d'ordre étant notée $<$.

Définition. — Soit $S\in\mathcal{H}_0$; on dira que $s\in\mathcal{H}_0$ est une *sous-structure* de S si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° On a $(S, \pi(S)\,\pi(s), s)\in\mathcal{H}$, où $\pi(S)\,\pi(s)$ désigne le pseudo-produit dans $\mathcal{H}$;

2° Pour tout $(S, g, S') \in \mathcal{H}$ tel que

$$\alpha(\pi(s)g) = \alpha(g) \quad \text{et} \quad \beta(\pi(s)g) = \pi(s),$$

on a

$$(s, \pi(s)g, S') \in \mathcal{H}.$$

De 1° résulte : $\pi(s) < \pi(S)$.

PROPOSITION. — *Si $s$ et $s'$ sont deux sous-structures de S dans $\mathcal{H}$ telles que $\pi(s) = \pi(s')$, on a : $s = s'$.*

Soit $\propto$ la relation définie dans $\mathcal{H}$ par :

$s \propto S$, où $s \in \mathcal{H}_0$ et $S \in \mathcal{H}_0$, si et seulement si, $s$ est une sous-structure de S;

$g \propto g'$, où $g \in \mathcal{H}$ et $g' \in \mathcal{H}$, si et seulement si, on a

$$\alpha(g) \propto \alpha(g'), \quad \beta(g) \propto \beta(g') \quad \text{et} \quad \pi(g) < \pi(g').$$

PROPOSITION. — *$\propto$ est une relation d'ordre dans $\mathcal{H}$ telle que :*

*1° $g \propto g'$, $g_1 \propto g'$, $\alpha(g) = \alpha(g_1)$ et $\beta(g) = \beta(g_1)$ entraînent $g_1 = g$;*

*2° $g \propto g'$, $g_1 \propto g'_1$, $\alpha(g_1) = \beta(g)$ et $\alpha(g'_1) = \beta(g')$ entraînent $g_1 g \propto g'_1 g'$.*

*Exemples.* — 1° Dans la catégorie $\tilde{\mathcal{T}}$ des topologies, une sous-structure $s$ de S est la topologie induite par S sur l'ensemble sous-jacent à $s$.

2° Dans la catégorie des foncteurs, une sous-structure d'une catégorie $G^{\cdot}$ est une sous-catégorie de $G^{\cdot}$.

3° Considérons la catégorie d'homomorphismes $(\tilde{\mathcal{T}}, Id_{\tilde{\mathcal{T}}}, \tilde{\mathcal{T}}, \tilde{\mathcal{T}})$; dans $\tilde{\mathcal{T}}$ les relations : $g < g'$ et $g \propto g'$ sont les mêmes.

3. CATÉGORIES ET GROUPOÏDES $\mathcal{K}$-STRUCTURÉS. — $\mathcal{M}$ désignera une classe de classes contenant avec une classe toutes ses sous-classes; avec deux classes, leur produit. Soit $\mathcal{M}$ la catégorie inductive de toutes les applications de $A \in \mathcal{M}_0$ dans $B \in \mathcal{M}_0$. Soit $(\mathcal{M}, p, \mathcal{K}, \Gamma)$ une catégorie d'homomorphismes telle que $\Gamma$ soit le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{K}$.

DÉFINITION. — On appellera *groupoïde $\mathcal{K}$-structuré* un couple $(G^{\cdot}, s)$, où $G^{\cdot}$ est une structure de groupoïde sur la classe $p(s) = G$, vérifiant les conditions suivantes :

1° $(G^{\cdot}, s)$ est une catégorie $\mathcal{K}$-structurée [1];

2° Soit $j$ l'application : $f \to f^{-1}$ de G dans G; alors on a

$$(s, j, s) \in \Gamma.$$

*Exemples.* — 1° Un groupoïde $\tilde{\mathcal{T}}$-structuré est un groupoïde topologique [5].

2° Soit $\mathcal{J}_0$ la classe de toutes les classes inductives (resp. sous-inductives) [3] et $\mathcal{J}$ la catégorie de toutes les applications inductives (resp. sous-inductives). Un groupoïde inductif [resp. sous-inductif [3]] est un groupoïde $\mathcal{J}$-structuré (d'un type particulier). Une espèce de structures inductives (resp. sous-inductives) sur un groupoïde inductif (resp. sous-inductif) est une $\mathcal{J}$-espèce de structures [1].

Nous supposerons désormais que pour tout couple $(s_1, s_2) \in \mathcal{K}_0 \times \mathcal{K}_0$ il existe un produit $s_1 \times s_2$ dans $\mathcal{K}$ tel que

$$p(s_1 \times s_2) = p(s_1) \times p(s_2),$$

la projection canonique de $s_1 \times s_2$ sur $s_i$ étant

$$(s_i, pr_i, s_1 \times s_2) \in \mathcal{K}, \qquad \text{où} \quad i = 1, 2$$

et

$$pr_i(x_1, x_2) = x_i \qquad \text{pour tout} \quad (x_1, x_2) \in p(s_1) \times p(s_2).$$

Soit $\mathcal{F}$ la catégorie de tous les foncteurs $(\mathcal{C}_1^{\cdot}, F, \mathcal{C}^{\cdot})$, où $\mathcal{C}^{\cdot}$ désigne une structure de catégorie sur la classe $\mathcal{C} \in \mathfrak{M}_0$. Soit $\overline{\mathcal{K}}_0$ la classe des catégories $\mathcal{K}$-structurées; désignons par $\overline{\mathcal{K}}$ la catégorie des triplets $((\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1), F, (\mathcal{C}^{\cdot}, s))$, où

$$(\mathcal{C}^{\cdot}, s) \in \overline{\mathcal{K}}_0, \qquad (\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1) \in \overline{\mathcal{K}}_0$$
$$(\mathcal{C}_1^{\cdot}, F, \mathcal{C}^{\cdot}) \in \mathcal{F} \qquad \text{et} \qquad (s_1, F, s) \in \mathcal{K}.$$

Soit $\overline{\Gamma}$ la sous-classe de $\overline{\mathcal{K}}$ formée des triplets tels que $(s_1, F, s) \in \Gamma$. Soit $\overline{\mathcal{G}}$ (resp. $\overline{\Gamma}'$) la sous-catégorie pleine de $\overline{\mathcal{K}}$ (resp. $\overline{\Gamma}$) dont les unités sont les groupoïdes $\mathcal{K}$-structurés. Soit $\overline{p}$ l'application

$$((\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1), F, (\mathcal{C}^{\cdot}, s)) \to (\mathcal{C}_1^{\cdot}, F, \mathcal{C}^{\cdot}).$$

PROPOSITION. — *Si $p(\Gamma)$ est saturé* [3] *dans $\mathfrak{M}$ ou si $(\mathfrak{M}, p, \mathcal{K}, \Gamma)$ est une catégorie d'homomorphismes résolvante à droite* [1], *$(\mathcal{F}, \overline{p}, \overline{\mathcal{K}}, \overline{\Gamma})$ est une catégorie d'homomorphismes dont $(\mathcal{F}, \overline{p}, \overline{\mathcal{G}}, \overline{\Gamma}')$ est une sous-catégorie d'homomorphismes.*

4. SOUS-CATÉGORIES STRUCTURÉES. — Dans la suite nous supposerons que $(\mathfrak{M}, p, \mathcal{K}, \Gamma)$ est résolvante à droite et que $\mathcal{F}$ est muni de sa structure de catégorie inductive.

THÉORÈME. — *Soit $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ une catégorie (resp. un groupoïde) $\mathcal{K}$-structuré. Les conditions suivantes sont équivalentes :*

*1° $\mathcal{C}_1^{\cdot}$ est une sous-catégorie (resp. un sous-groupoïde) de $\mathcal{C}^{\cdot}$ et $s_1$ une sous-structure de $s$ dans $\mathcal{K}$ telle que $p(s_1) = \mathcal{C}_1$;*

*2° $(\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1)$ est une sous-structure de $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ dans $\overline{\mathcal{K}}$ (resp. dans $\overline{\mathcal{G}}$).*

COROLLAIRE. — *$(\mathcal{F}, \overline{p}, \overline{\mathcal{K}}, \overline{\Gamma})$ et $(\mathcal{F}, \overline{p}, \overline{\mathcal{G}}, \overline{\Gamma}')$ sont résolvantes à droite.*

DÉFINITION. — Une sous-structure de $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ dans $\overline{\mathcal{K}}$ (resp. dans $\overline{\mathcal{G}}$) sera appelée *sous-catégorie* (resp. *sous-groupoïde*) *$\mathcal{K}$-structuré* de $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$.

DÉFINITION. — Soient $(\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1)$ une sous-catégorie $\mathcal{K}$-structurée de $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ et $[(\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1), \pi, \sigma]$ une $\mathcal{K}$-espèce de structures; alors on dira que $\sigma$ est une *$\mathcal{K}$-espèce de structures au-dessus de $(\mathcal{C}^{\cdot}, s)$ relativement à $\pi$*, ou aussi que *$((\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma)$ est une $\mathcal{K}$-espèce de structures.*

5. APPLICATIONS $\mathcal{K}$-COVARIANTES.

DÉFINITION. — Soient

$$\eta = ((\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma) \qquad \text{et} \qquad \eta_1 = ((\mathcal{C}_1^{\cdot}, s_1), \pi, \sigma_1)$$

deux $\mathcal{K}$-espèces de structures. On appellera *application $\mathcal{K}$-covariante* de $\eta$ vers $\eta_1$ un couple $(\Phi, \varphi)$ vérifiant les conditions :

1° $\Phi \in \overline{\mathcal{K}}$, $\alpha(\Phi) = (\mathcal{C}^{\cdot}, s)$, $\beta(\Phi) = (\mathcal{C}^{\cdot}_1, s_1)$;

2° $\varphi \in \mathcal{K}$, $\alpha(\varphi) = \sigma$, $\beta(\varphi) = \sigma_1$;

3° $(\overline{p}(\Phi), p(\varphi))$ est une application covariante ([3]) de $(\mathcal{C}^{\cdot}, \pi, p(\sigma))$ vers $(\mathcal{C}^{\cdot}_1, \pi_1, p(\sigma_1))$.

Soit $\eta = ((\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma)$ une $\mathcal{K}$-espèce de structures; nous désignerons par $(K'^{\cdot}, \overline{\sigma})$ la catégorie $\mathcal{K}$-structurée des hypermorphismes correspondante ([1]). On a

$$\Pi = ((\mathcal{C}^{\cdot}, s), \overline{\pi}, (K'^{\cdot}, \overline{\sigma})) \in \overline{\mathcal{K}},$$

où

$$\overline{\pi}(f, z) = f \quad \text{pour tout } (f, z) \in K'.$$

Théorème. — *Soit $(\Phi, \varphi)$ une application $\mathcal{K}$-covariante de $((\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma)$ vers $((\mathcal{C}^{\cdot}_1, s_1), \pi_1, \sigma_1)$; il existe $(\Pi_1, \Phi, \overline{\varphi}, \Pi) \in \square\,\overline{\mathcal{K}}$ tel que*

$$\overline{p}(\overline{\varphi})(f, z) = (\overline{p}(\Phi)(f), p(\varphi)(z)) \quad \textit{pour tout } (f, z) \in K'.$$

*Inversement, tout quatuor $(\Pi_1, \Phi, \overline{\varphi}, \Pi) \in \square\,\overline{\mathcal{K}}$ tel que $\overline{p}(\Pi)$ et $\overline{p}(\Pi_1)$ soient des foncteurs définissant des espèces de structures détermine une application $\mathcal{K}$-covariante $(\Phi, \varphi)$.*

Nous désignerons par $\mathcal{A}(\mathcal{K})$ la classe des applications $\mathcal{K}$-covariantes.

Proposition. — *$\mathcal{A}(\mathcal{K})$ est une catégorie pour la loi de composition :*

$$(\Phi', \varphi') \times (\Phi, \varphi) = (\Phi'\Phi, \varphi'\varphi)$$

*si, et seulement si,*

$$\alpha(\Phi') = \beta(\Phi) \quad \textit{et} \quad \alpha(\varphi') = \beta(\varphi).$$

*L'application $(\Phi, \varphi) \to (\Pi_1, \Phi, \overline{\varphi}, \Pi)$ est une équivalence de $\mathcal{A}(\mathcal{K})$ sur une sous-catégorie de la catégorie longitudinale $\square\,\overline{\mathcal{K}}$.*

En particulier, $\mathcal{A}(\mathcal{M})$ est une catégorie d'applications covariantes entre espèces de structures. Soit $A(\mathcal{K})$ le groupoïde des éléments inversibles de $\mathcal{A}(\mathcal{K})$ et $\tilde{p}$ l'application

$$(\Phi, \varphi) \to (\overline{p}(\Phi), p(\varphi)), \quad \text{où } (\Phi, \varphi) \in \mathcal{A}(\mathcal{K}).$$

Corollaire. — $(\mathcal{A}(\mathcal{M}), \tilde{p}, \mathcal{A}(\mathcal{K}), A(\mathcal{K}))$ *est une catégorie d'homomorphismes.*

Définition. — Une sous-structure de $\eta$ dans $\mathcal{A}(\mathcal{K})$ sera appelée *sous-$\mathcal{K}$-espèce de structures de $\eta$.*

Théorème. — *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

1° *$[(\mathcal{C}^{\cdot}_1, s_1), \pi_1, \sigma_1]$ est une sous-$\mathcal{K}$-espèce de structures de $[(\mathcal{C}^{\cdot}, s), \pi, \sigma]$;*

2° *$[\mathcal{C}^{\cdot}_1, \pi_1, p(\sigma_1)]$ est une sous-espèce de structures de $[\mathcal{C}^{\cdot}, \pi, p(\sigma)]$ et $s_1$ (resp. $\sigma_1$) est une sous-structure de $s$ (resp. $\sigma$) dans $\mathcal{K}$.*

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198, 1891 et 2080.

([2]) Cantor, *Gesammelte Abhandlungen*, Springer, Berlin, 1932, p. 420.

([3]) *Séminaire de Topologie et Géométrie différentielle* (Ehresmann), III, Paris, 1961.

([4]) *Ann. Inst. Fourier*, 10, 1960, p. 307.

([5]) *Colloque de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, C. B. R. M., 1959, p. 137.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution d'un système d'équations polynomiales. Méthodes des monomes dépendants et du P. G. C. D.* Note (*) de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Henri Villat.

La première méthode ramène la résolution d'un système d'équations polynomiales à la réduction d'une matrice séculaire. La division par certains polynomes, des fonctions d'une suite obtenue par la deuxième méthode, permet d'éliminer les solutions parasites que donne la méthode du P. G. C. D.

I. Méthode des monomes dépendants. — 1. *Notations et définitions.* — *a. Système donné.* — Étant donné un système d'équations polynomiales on désigne par :

$Z = (z_i)$, la matrice colonne ayant pour éléments les $n$ inconnues du système;

$Z^k$, une des N solutions du système;

$F(Z) = (f_i(Z))$, la matrice colonne ayant pour éléments les $n$ fonctions du système;

$d_i$, le degré global de la fonction $f_i(Z)$ par rapport à l'ensemble de ses variables;

$f_m$, les fonctions du système ayant un degré global maximal;

$U_i^{(p_r)}$, où $r = 1, 2, \ldots, n$, le coefficient du monome $z_1^{p_1} z_2^{p_2} \ldots z_r^{p_r} \ldots z_n^{p_n}$ dans le polynome $f_i(Z)$;

$a_i^{(c_r)}$ le même coefficient que précédemment avec $c_r = \sum_{t=r}^{n} p_t$.

*b. Matrice* $T_i$. — On désigne par $T_i$ une matrice infinie rattachée à la fonction $f_i(Z)$ définie de la façon suivante :

*Numérotation des lignes et colonnes de* $T_i$ : Les lignes et colonnes de $T_i$ sont numérotées suivant une séquence que nous désignons par $\alpha = (\alpha_g)$ $(g = 1, 2, \ldots)$.

L'élément $\alpha_g$ est lui-même une suite $\alpha_g = (\alpha_{g}, r)$ dont les $n$ éléments sont des nombres entiers positifs ou nuls ordonnés de façon que $\alpha_{g,r} \geqq \alpha_{g,r+1}$.

La séquence $\alpha$ comprend l'ensemble de tous les éléments $\alpha_g$, ordonnés entre eux de la façon suivante :

Si $\alpha_{g,r} = \alpha_{h,r}$ pour $r = 1, 2, \ldots, t$ et si $\alpha_{g,t+1} < \alpha_{h,t+1}$ alors $\alpha_g < \alpha_h$. La suite $(c_r)$ est du type $\alpha_g$.

*Éléments de* $T_i$ : On désigne par $(l_r)$ la suite déduite de la suite $(q_r)$ comme $(c_r)$ l'est de $(p_r)$. La matrice $T_i$ admet comme élément ligne $(l_r)$, colonne $(c_r)$, le coefficient du monome $z_1^{p_1} z_2^{p_2} \ldots z_n^{p_n}$ dans le polynome $z_1^{q_1} z_2^{q_2} \ldots z_n^{q_n} f_i(Z)$.

On désigne par :

$T_{i,l}$ la matrice partielle de $T_i$ formée des lignes dont le premier indice $l_1$ est égal à $l$.

$T_{i,l}^c$ la matrice partielle de $T_{i,l}$ formée des colonnes dont le premier indice $c_1$ est égal à $c$;

T l'ensemble des matrices $T_i$;

$c_{i,l}$ le maximum de l'indice $c_1$ pour les éléments non nuls de la matrice $T_{i,l}$.

*c.* Somme exponentielle. — On désigne par :

$g(Z)$, une fonction du type $f_i(Z)$, multipliée par un monome;

$((g(Z)))$, la ligne de T associée à la fonction $g(Z)$;

$)h(Z)($ ou somme exponentielle d'un polynome quelconque $h(Z)$ l'expression

$$\sum_{k=1}^{N} \lambda^k h(Z^k),$$

où $\lambda^k$ est une constante dite de détermination, si le système n'admet pas de solutions multiples. Si $Z^k$ est une solution multiple d'ordre $m$, la somme comprend en outre les dérivées multiples de $h(Z)$ par rapport à Z, d'ordres 1 à $(m-1)$.

2. *Méthode.* — *a.* D'après la définition, les sommes exponentielles sont déterminées en fonction de N d'entre elles, dites sommes de bases. Les autres sommes sont dites sommes de pivot.

D'après la définition de $)g(Z)($ les expressions $g(Z^k)$ et $)g(Z)($ étant également nulles, la ligne $((g(Z)))$ de la matrice T donne également les coefficients d'une équation linéaire aux inconnues monomes ou sommes exponentielles. Nous affectons les monomes des mêmes qualificatifs, de base ou de pivot, que les sommes correspondantes.

*b. Réduction de la matrice* T. — Si toutes les fonctions n'ont pas le même degré global, nous formons les matrices $T_{i,l}$ successives attachées aux fonctions dont le degré global n'est pas maximal. L'opération s'arrête lorsque $c_{i,l}$ est égal à $d_m$ pour toutes les fonctions.

Nous formons ensuite en parallèle les matrices $T_{i,l}$ correspondant à des valeurs croissantes de $c_{i,l}$ jusqu'à ce que, dans la dernière matrice $T_l^{c_l}$, le nombre des lignes soit supérieur au nombre des colonnes. L'ensemble de ces matrices forme une matrice que nous réduisons. Nous en déduisons certains monomes de pivot en fonction de N monomes de base ainsi fixés. Ensuite, la réduction de la matrice $T_{l+1}$ exprime tous les monomes, dont les coefficients sont donnés par $T_{l+1}^{c_l+1}$, en fonction des monomes de base.

*c. Formation de la matrice séculaire.* — Choisissons parmi les monomes de pivot les monomes, différents des monomes de base, déduits de ces derniers par une multiplication par $z_1$. Nous formons alors le vecteur,

dit réduit, ayant pour composantes les monomes de base tels que le rapport de deux d'entre eux ne soit pas uniquement une fonction de $z_1$. Les équations donnant les monomes de pivot en fonction des monomes de base forment une matrice séculaire généralisée dont les coefficients sont des fonctions polynomiales de la valeur propre $z_1$ et dont le vecteur propre est le vecteur réduit. La valeur propre donne $z_1$ et le vecteur propre les autres inconnues.

*d. Mécanisation.* — La matrice $T^{c+1}_{l,l+1}$ se déduit de la matrice $T^{c}_{l,l}$ par une somme de produits matriciels de la forme $N.T^{c}_{l,l}.M$, où N et M sont des matrices indépendantes du système, facilement formées.

II. Méthode du P. G. C. D. — Nous nous limitons à l'étude du cas d'un système de deux équations à deux inconnues. La méthode se généralise mais devient plus compliquée que celle des monomes dépendants.

Désignons par $f(x, y) = 0$ et $g(x, y) = 0$ les équations du système, $n$ et $p$ les degrés respectifs en $y$ des fonctions $f$ et $g$.

1° $n = p$ : La méthode du P. G. C. D. nous amène, après quelques modifications, à former une suite de fonctions $f^k$ et $g^k$.

Désignons par $a_i^k$ le coefficient de $y^{n-i}$ dans $f^k(x, y)$ et par $b_i^k$ le coefficient de $y^{p-i}$ dans $g^k(x, y)$.

La suite des fonctions $f^k$ et $g^k$ s'obtient par les opérations

$$f^{k+1} = \frac{b_0^k f^k - a_0^k g^k}{D^k},$$
$$g^{k+1} = a_0^{k+1} f^k - a_0^k y f^{k+1},$$

avec

$$D^k = (a_0^{k-2})^2 \quad \text{pour } k > 2,$$
$$D^2 = a_0^0, \quad D^1 = 1,$$
$$f^0 = f, \quad g^0 = g.$$

On démontre que $f^n$ est le résultant des deux équations $f$ et $g$.

2° $n > p$ : Il suffit de multiplier $g$ par $y^{n-p}$ pour calculer $f^n$. Le résultant s'obtient en divisant $f^n$ par $(b_n^0)^{n-p}$.

(*) Séance du 25 février 1963.

*(C. N. R. S.)*

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement autour d'une aile delta à bords d'attaque subsoniques.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le potentiel de perturbation, fini et continu, est explicitement défini par des quadratures.

1. L'équation linéarisée portant sur le potentiel de perturbation d'un écoulement à nombre de Mach $M > 1$,

$$-\beta^2 \varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = 0, \qquad \beta^2 = M^2 - 1,$$

admet la solution homogène $\varphi_n$, partie réelle de

$$\Phi_n = R^{2n+1} \frac{\partial^n}{\partial x^n}\left[\frac{f_n(\zeta)}{R}\right],$$

$$R^2 = x^2 - \beta^2 r^2, \qquad r^2 = y^2 + z^2,$$

$$\zeta = \omega + i\xi = -i \ln\left[\beta \frac{y + iz}{x + R}\right] = i \ln\left[\beta \frac{y - iz}{x - R}\right].$$

La fonction $f_n(\zeta)$ est analytique.

2. La superposition de solutions du type ci-dessous convient à la définition de l'écoulement autour d'une aile delta ayant son apex à l'origine et dont les bords d'attaque sont caractérisés par

$$\zeta = k\pi + i\xi_a, \qquad \text{avec} \quad \xi_a > 0.$$

Sur le cône de Mach de l'apex, où $R = 0$ et $\xi = 0$, on a

$$\Phi_n = \frac{(2n+1)!}{(-2)^n n!} f_n(\zeta)\, x^n.$$

Pour que $\varphi_n$ soit nul sur ce cône, il faut et suffit que $f_n(\zeta)$ soit purement imaginaire pour $\zeta$ réel. La partie réelle de $f_n(\zeta)$, régulière entre le cône de Mach et la trace de l'aile, est alors déterminée par ses valeurs sur cette trace comme solution d'un problème de Dirichlet.

3. Pour résoudre ce problème, il est commode de transformer le domaine de variation de $\zeta$, dont le genre est 1, en un rectangle du plan $\rho$ par

$$\zeta = -i \ln\left[\frac{\theta(2\rho, 2\tau)}{\theta_3(2\rho, 2\tau)}\right], \qquad \xi_a = -\ln\left[\frac{\theta_1(0, 2\tau)}{\theta_2(0, 2\tau)}\right],$$

où $\tau$, purement imaginaire, est déterminé par $\xi_a$ tandis que $\theta_1$ et $\theta_3$ sont les fonctions $\theta$ elliptiques ayant un zéro respectivement en $\rho = 0$ et $\rho = \tau/2$. L'aile correspond aux valeurs réelles de $\rho$ et le cône de Mach de l'apex

l'aile, ou de la composante $w$ de cette vitesse, déterminée par la géométrie de l'aile, dès que ces éléments sont développés suivant le degré d'homogénéité

$$u = \sum^{\infty} u_n(v_0)\, x^{n-1}; \qquad w = \sum^{\infty} w_n(v_0)\, x^{n-1}.$$

Il suffit d'intégrer par des quadratures les équations différentielles

$$\mathcal{R}[f_{1\zeta\zeta} + f_1] = -u_1, \qquad \mathcal{R}[\zeta f_{1\zeta\zeta} - \cos\zeta f_{1\zeta}] = \frac{w_1}{\beta},$$

$$\mathcal{R}[-\sin\zeta(f_{2\zeta\zeta\zeta} + 4f_{2\zeta}) + \operatorname{ch}\zeta(f_{2\zeta\zeta} + 4f_2)] = u_2 \operatorname{ch}\xi,$$

$$\mathcal{R}[\sin^2\zeta(f_{2\zeta\zeta\zeta} + f_{2\zeta}) - 3\cos\zeta\sin\zeta f_{2\zeta\zeta} + 3\cos^2\zeta f_{2\zeta}] = \frac{u_2}{\beta}\operatorname{ch}\zeta.$$

Les premières intégrales sont

$$g_1(v) = \mathcal{R}(f_1) = -e^{i\zeta}\int e^{-2i\zeta}\, d\zeta \int u_1 e^{i\zeta}\, d\zeta = e^{-\xi}\int e^{2\xi}\, d\xi \int u_1 e^{-\xi}\, d\xi,$$

$$g_1'(v) = \mathcal{R}(f_1 \mid i) = -i\int \sin\zeta\, d\zeta \int \frac{w_1\, d\zeta}{\beta \sin^2\zeta} = \frac{\sin\zeta}{i \operatorname{sh}\xi}\int \operatorname{sh}\xi\, d\xi \int \frac{w_1\, d\xi}{\beta \operatorname{sh}^2\xi}.$$

Les données telles que $u_1$, $w_1$, doivent être choisies de manière que les intégrales aient un sens. Les constantes d'intégration sont indifférentes, car elles n'altèrent $\Phi$ que de valeurs purement imaginaires.

6. A titre d'application, l'écoulement autour de l'aile plane mince, correspondant à une valeur constante de $w_1$ peut être calculé. Au facteur $w_1/\beta$ près :

$$g_1'(v) = i\sin\zeta + A\cos\zeta + B.$$

Les constantes réelles A et B correspondent à la solution évidente

$$f_1(\zeta) = Ai\cos\zeta + iB,$$
$$\Phi_1 = -iA\beta z - iBx$$

qui est toujours imaginaire. La solution utile correspond à

$$g_1'(v) = i\sin\zeta \qquad \text{ou à} \qquad g_1'(v) = \cos\zeta + i\sin\zeta = e^{i\zeta}.$$

$$g_1'(v) = \frac{\theta(2v, 2\tau)}{\theta_3(2v, 2\tau)} = \frac{\theta(v, \tau)\,\theta_1(v, \tau)}{\theta_2(v, \tau)\,\theta_3(v, \tau)},$$

Avec

$$f_1(\xi) = -\frac{1}{\pi}\int_0^1 \frac{\theta(v_0, \tau)\,\theta_1(v_0, \tau)}{\theta_2(v_0, \tau)\,\theta_3(v_0, \tau)}[Z(v - v_0, \tau) - Z_3(v - v_0, \tau)]\, dv_0.$$

Le calcul de cette intégrale elliptique fournit

$$f_1(\zeta) = \frac{1}{\pi}\frac{\theta(v, \tau)\,\theta_1(v, \tau)}{\theta_2(v, \tau)\,\theta_3(v, \tau)}[Z(v, \tau) + i\pi] - \frac{1}{\pi}\frac{\theta_2(v, \tau)\,\theta_3(v, \tau)}{\theta(v, \tau)\,\theta_1(v, \tau)} Z_3(v, \tau)$$

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude expérimentale des oscillations libres, dans un tube en U de section rectangulaire, d'un liquide électroconducteur, en présence d'un champ magnétique.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse, Yves Poirier** et **Charles Vivés**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude expérimentale des oscillations libres, dans un tube en U vertical de section rectangulaire, d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur, en présence d'un champ magnétique uniforme normal à l'écoulement. Courbes traduisant l'évolution dans le temps de la vitesse moyenne pour différentes valeurs du champ.

On peut établir [1] que la vitesse moyenne instantanée V de la surface libre (ménisque) d'une colonne verticale de longueur $l$ d'un liquide pesant, visqueux et électroconducteur, effectuant des oscillations libres entre deux plans parallèles et indéfinis, distants de $2h$, en présence d'un champ magnétique H uniforme et normal aux plans, est donnée par

$$V = \frac{a_0 \nu}{2h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha_n^2}{[M^2 + \alpha_n^2]^2 \left[1 - \frac{3M^2}{(M^2+\alpha_n^2)^2}\right]} e^{-(M^2+\alpha_n^2)\frac{\nu t}{2h^2}} \omega_n \left[1 - \frac{(M^2+\alpha_n^2)^2}{\omega_n^2}\right] \operatorname{sh} \omega_n \frac{\nu t}{2h^2}.$$

Dans cette expression, $a_0$ représente la cote arbitrairement imposée au ménisque à l'instant initial $t = 0$, les $\alpha_n$ étant les racines de l'équation

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha_n}{\alpha_n} = 1 + \frac{\alpha_n^2}{M^2},$$

dans laquelle M est le nombre de Hartmann $Hh(\sigma/\eta)^{1/2}$, les $\omega_n$ étant définis par

$$\omega_n^2 = (\alpha_n^2 + M^2)^2 - R_e^2,$$

$R_e$ désignant le paramètre sans dimensions $\sqrt{2g/l}.2h^2/\nu$, mis en évidence dans les travaux de J. Valensi et C. Clarion [2].

La présente Note envisage l'étude expérimentale de ce mouvement à partir de la loi V $(t)$, le liquide conducteur choisi étant le mercure. Comme l'on ne peut opérer entre des plans parallèles indéfinis et pour conserver du mieux possible au phénomène un caractère unidimensionnel, nous avons utilisé des tubes en U de section rectangulaire dont la largeur $2h$ est petite devant la longueur $2b$. Ces tubes en U, au nombre de deux, sont constitués en matériau isolant, les dimensions des sections étant respectivement $2h = 2$ mm, $2b = 12,8$ mm pour le plus grand et $2h = 0,5$ mm, $2b = 4$ mm, pour le plus petit. Dans les deux cas la longueur $l$ de la colonne oscillante a été prise égale à 170 cm, l'amplitude initiale $a_0$ restant voisine de 10 cm.

Le champ magnétique uniforme H étant appliqué perpendiculairement aux parois des tubes, la force électromotrice, qui apparaît entre deux électrodes en platine $e_1$ et $e_2$ (*fig.* 1), est proportionnelle à V.

Les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le grand tube ($2h = 2$ mm, $R_e = 58,5$) sont représentés sur la figure 2 qui met en évidence l'amortissement systématique dû au champ magnétique pendant toute la durée du mouvement (mouvement du type pseudo-périodique

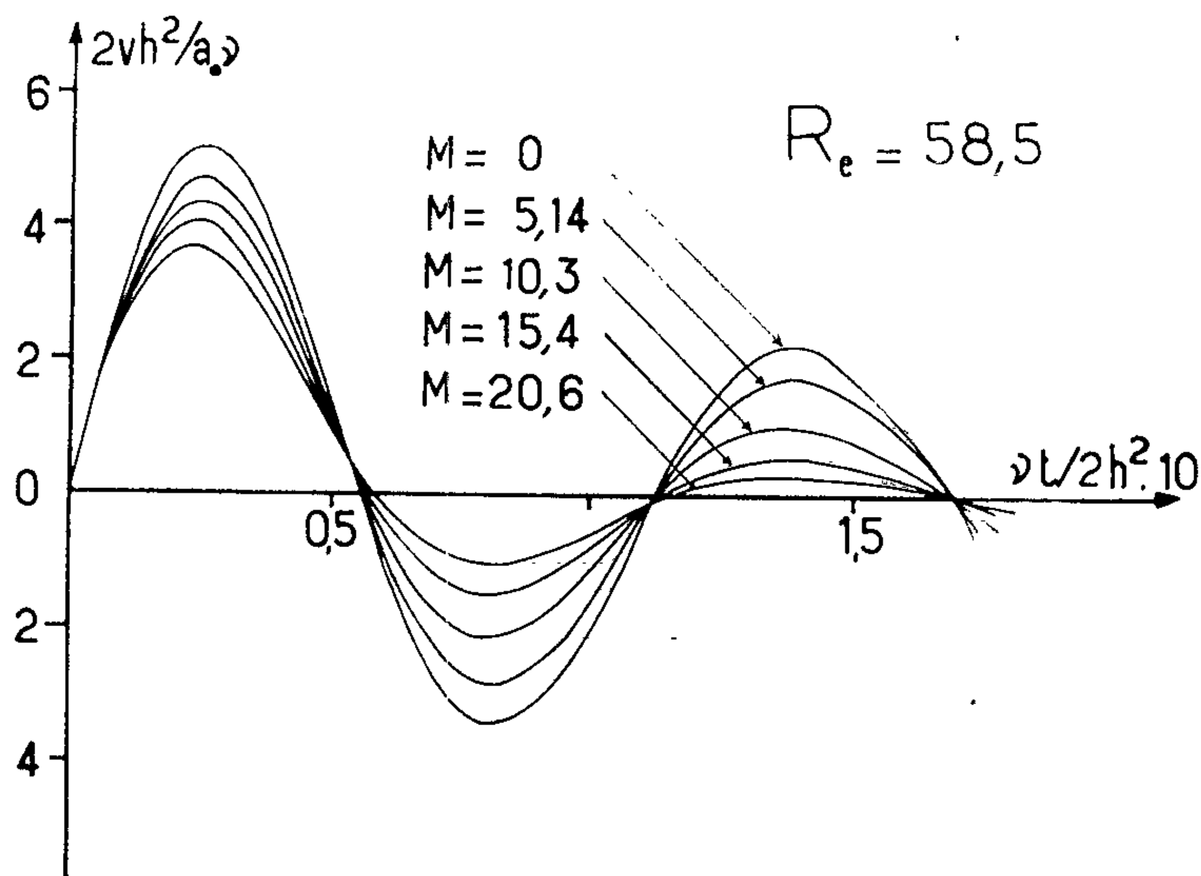



Fig. 2.

en l'absence de champ). Cette figure montre enfin que la pseudo-période semble être légèrement augmentée par la présence d'un champ élevé, tout au moins dans les conditions expérimentales envisagées.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) E. Crausse, Y. Poirier et C. Vivés, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 886.

(2) J. Valensi, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 212, 1948; C. Clarion, *Ibid.*, n° 303, 1955.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Faculté des Sciences, Alger.*)

L'équation (7) admet bien une solution affine, laquelle doit aussi satisfaire à (8), où il faut que $\omega$, $\chi$ et $\varphi$ soient proportionnels. Soit

(9) $$\omega = k\varphi, \qquad \chi = h\varphi \qquad (\text{avec } k \text{ et } h \text{ constants}).$$

Intégrons (7) entre $\zeta = 0$ et $\zeta = \infty$, en faisant usage des conditions aux limites $F(0) = 0$, $F'(0) = 1$, $F'(\infty) = 0$. Il vient

(10) $$(1 + 2a)\int_0^\infty F'^2\, d\zeta = 0.$$

On a nécessairement $a = -1/2$, et (7) devient

(11) $$bF''' = -\frac{1}{2}F'^2 - \frac{1}{2}FF''$$

dont la solution est bien connue ([3]) :

(12) $$F = 2\sqrt{b}\,\mathrm{th}\,\frac{\zeta}{2\sqrt{b}} \qquad \text{ou} \qquad F' = 1 - \mathrm{th}^2\frac{\zeta}{2\sqrt{b}}.$$

Intégrons maintenant (8). Compte tenu de (11) et (12), on obtient facilement la condition nécessaire $k = 3/2$ et l'équation devient

(13) $$bF''' = -\frac{3}{4h}F'^2 + \frac{3}{4h}FF'' + \frac{1}{h}F'.$$

On constate alors que les solutions des équations (11) et (13) sont identiques si $h = -1/2$, eu égard à la relation tirée de (11) :

$$F'^2 = F' + \frac{1}{3}FF''.$$

En faisant le choix $b = 1/4$ puisque ce paramètre reste libre, le profil de vitesse affine est donc

(14) $$\frac{u}{u_0} = 1 - \mathrm{th}^2\zeta.$$

Il est soumis aux conditions nécessaires et suffisantes

(15) $$\left\{\begin{aligned} &\frac{u'_0 l}{u_0 l'} = -\frac{1}{2}\left[1 + \frac{3}{2}\varphi\right],\\ &\frac{\nu}{u_0 l l'} = \frac{1}{4}\left[1 - \frac{1}{2}\varphi\right],\\ &\frac{\sigma B^2 l}{\rho u_0 l'} = \varphi,\end{aligned}\right.$$

qui deviennent, en éliminant $\varphi$ :

(16) $$l^2 = 6\frac{\nu x}{u_0},$$

(17) $$u'_0 + \frac{u_0}{3x} = -\frac{\sigma B^2}{\rho}.$$

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *De l'analogie des corps célestes et plus particulièrement des satellites artificiels de la Terre à des systèmes gyroscopiques.* Note (*) de M. **Robert Genty**, présentée par M. Pierre Tardi.

*Notations :* $\mathcal{J}$, constante = 0,001 623 4; S, rayon vecteur d'un point courant de l'orbite; $S_1$, demi-grand axe de l'orbite; $S_0$, rayon équatorial terrestre; $e$, excentricité de l'orbitre; $i$, inclinaison du plan d'orbite sur l'équateur terrestre; $n$, moyen mouvement diurne du satellite; $\mu$, constante d'attraction newtonienne de la Terre; $(v - a)$, argument de S; $a$, angle que fait le grand axe de l'ellipse avec la normale à la ligne des nœuds située dans le plan d'orbite; $\varepsilon$, constante terrestre; $\varphi$, latitude de $\gamma$; $K = \sqrt{\mu S_1 (1 - e^2)}$, constante des aires; $\beta$, angle en C du triangle ABC.

Les problèmes de l'espace posent aux ingénieurs et techniciens de l'Astronautique de délicats problèmes de modifications d'orbites et même de plan orbital. Or les questions diverses concernant le *gyroscope* sont familières à ce personnel, souvent issu de l'Aviation.

Il a paru intéressant de montrer que les problèmes d'évolution spatiale sont plus faciles à aborder par cette voie que par les moyens classiques mais beaucoup plus complexes de la Mécanique céleste.

A titre d'exemple, on montre ci-après que le calcul de la valeur diurne de la précession de la ligne des nœuds de l'orbite d'un satellite sous l'effet du bourrelet équatorial de la Terre peut être facilement conduit de cette manière.

Une telle méthode de calcul a été utilisée par plusieurs auteurs (Résal, Bruhat, Tardi, etc.) pour étudier les particularités de la rotation terrestre sous l'influence luni-solaire, en se limitant aux termes principaux (jusqu'au 1/10$^{e}$ de seconde d'arc).

L'image gyroscopique reste valable, tout en étant plus délicate, pour un satellite artificiel tournant autour du centre de la Terre. Le moment cinétique de ce système est constant et égal à la constante des aires $K = \sqrt{\mu S_1 (1 - e^2)}$ et tout se passe comme si l'on avait affaire à un véritable gyroscope.

Nous considérerons comme établie (1) la formule classique

$$(1) \qquad \Omega = - \mathcal{J} \left(\frac{S_0}{S_1}\right)^2 \frac{n}{(1 - e^2)^2} \cos i$$

et nous nous proposons de retrouver cette formule par application de la théorie du gyroscope.

Très schématiquement la figure montre que les forces d'attraction élémentaires traduisant l'attraction newtonienne du bourrelet sur le satellite artificiel agissent par leurs composantes normales au plan d'orbite

Transformant cette expression grâce aux formules classiques du mouvement képlérien on a

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\frac{2\varepsilon\cos i}{\mu S_1^2(1-e^2)^2}\cos^2 v\,[1+e\cos(v-u)]\,\frac{dv}{dt},$$

expression qu'on intègre en ne conservant que le terme proportionnel à $\varphi$ et en négligeant les termes périodiques.

Le calcul de $\varepsilon$ s'effectue en fonction de formules classiques faisant intervenir les moments d'inertie polaires et équatoriaux ainsi que la masse de la Terre et la constante de l'attraction universelle. Toutes opérations de calcul terminées il vient, en donnant à $\varphi$ — pour retrouver la formule (1) — la valeur correspondant à 24 h, soit en degrés : $n$, moyen mouvement diurne du satellite :

$$\Omega_{\text{degrés par jour}} = -0{,}001\,634\,2\left(\frac{S_0}{S_1}\right)^2\frac{n}{(1-e^2)^2}\cos i.$$

L'analogie gyroscopique devient une identité dans le cas d'une orbite circulaire, cas fréquent dans le domaine spatial actuel.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) BROWER et KOZAI, *Astron. J.*, n° 1274, novembre 1959.

(The Sun). Les variations de $\Delta\varphi$ en fonction de la longitude pour le cycle XIII, sont représentées sur la figure 1. Cette figure fait apparaître une variation de $\Delta\varphi$ d'allure sinusoïdale. On a donc déterminé pour chaque cycle les éléments d'une sinusoïde $\Delta\varphi = a \sin (L - b)$ tels que les écarts quadratiques moyens des points expérimentaux à cette courbe soient minimaux. Les valeurs obtenues pour $a$ et $b$ sont reportées dans le tableau ci-contre.

L'amplitude des courbes, $a$, montre une alternance régulière de valeurs faibles et de valeurs fortes. La moyenne des premières est de 0,50, celle des secondes de 0,62. Il peut sembler un peu prématuré d'en tirer des conclusions probantes sur un nombre de cas aussi restreint. La valeur de $b$ varie régulièrement d'un cycle à l'autre, c'est-à-dire au cours du temps.

| | *a*. | *b*. |
|---|---|---|
| XII ........................ | 0°,51 | 238° |
| XIII ........................ | 0,63 | 292 |
| XIV........................ | 0,56 | 0 |
| XV ........................ | 0,63 | 44 |
| XVI........................ | 0,45 | 113 |
| XVII........................ | 0,60 | 158 |
| XVIII ........................ | 0,49 | 208 |

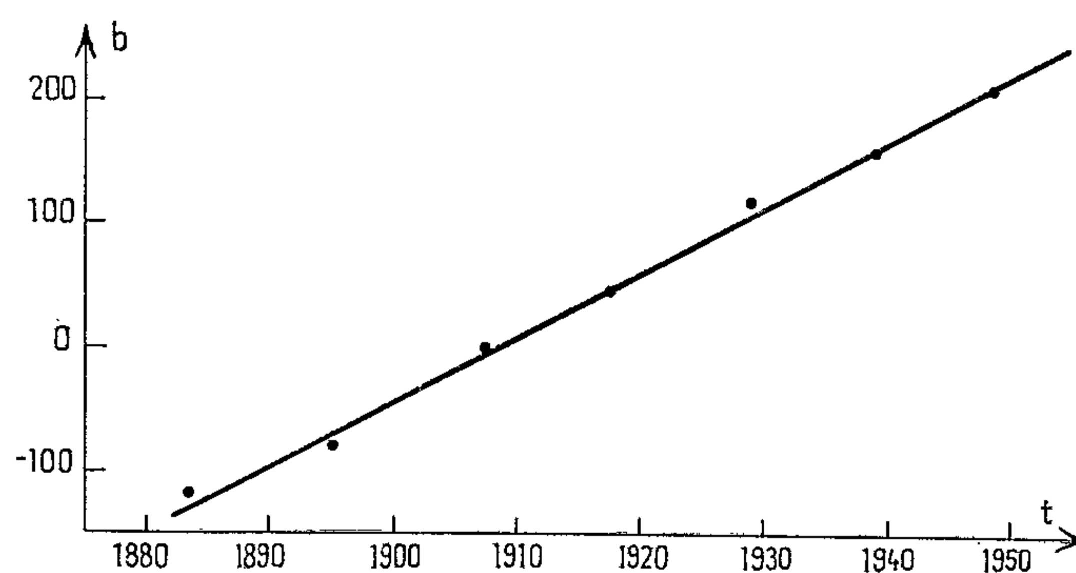



Fig. 2.

La figure 2 montre que cette variation est linéaire avec une très bonne approximation. Son équation $b = mt + n$, déterminée par la méthode des moindres carrés, donne, $t$ étant exprimé en années :

$$m = 5,11 \pm 0,07,$$
$$n = -9\,743 \pm 3.$$

La pente de cette droite signifie que $b$ augmente de $5°,11$ par an, par rapport à la rotation de Carrington, soit de $0,0140 \pm 0,0002$ par jour. La rotation quotidienne sidérale de l'axe de symétrie des zones royales est donc de $14°,1\,984 \pm 0°,0002$.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Une contribution au formalisme quantique de M. Daniel Kastler.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, présentée par M. Henri Villat.

Soient $C_2$ l'espace complexe à deux dimensions, $G(C_2)$ l'algèbre de Grassmann sur $C_2$ et $(e_1, e_2)$ une base de $C_2$. Alors G est un espace vectoriel à quatre dimensions engendré par les tenseurs 1, $e_1$, $e_2$ et $e_1 \wedge e_2$. Pour tout tenseur antisymétrique contrevariant $\omega$ sur $C_2$, posons

$$\beta_1(\omega) = e_1 \wedge \omega + e_1.\omega, \qquad \beta_2(\omega) = e_2 \wedge \omega + e_2.\omega,$$
$$\beta_3(\omega) = i(e_1 \wedge \omega - e_1.\omega), \qquad \beta_4(\omega) = i(e_2 \wedge \omega - e_2.\omega).$$

Alors

$$\beta_\lambda\beta_\mu + \beta_\mu\beta_\lambda = 2\,\delta_{\lambda\mu},$$

relation de commutation de Dirac.

Soit L l'espace réel de Lorentz à quatre dimensions. A tout point $x = (x^1, \ldots, x^4)$ de L soit associé un élément $s(x)$ de G, c'est-à-dire un tenseur antisymétrique contrevariant non homogène sur $C_2$. Au sens du formalisme de M. D. Kastler [*voir* par exemple (1), (2) ou (3)], $s$ représente un champ spinoriel sur L. Les opérateurs de Dirac, $\beta_\lambda$, de quelle manière commutent-ils avec les opérateurs div et rot ? C'est cette question dont notre Note s'occupe.

D'abord, soit $\lambda = 1, 2$, alors

$$(\star)\qquad \begin{cases} (\beta_\lambda\,\mathrm{rot} + \mathrm{rot}\,\beta_\lambda)\,s = e_\lambda.\mathrm{rot}\,s + \mathrm{rot}(e_\lambda.s), \\ (\beta_\lambda\,\mathrm{div} - \mathrm{div}\,\beta_\lambda)\,s = e_\lambda \wedge \mathrm{div}\,s + \mathrm{div}(e_\lambda \wedge s). \end{cases}$$

Maintenant, soit $\lambda = 3,4$. Alors

$$(\star\star)\qquad \begin{cases} (\beta_\lambda\,\mathrm{rot} + \mathrm{rot}\,\beta_\lambda)\,s = -i[e_{\lambda-2}.\mathrm{rot}\,s + \mathrm{rot}(e_{\lambda-2}.s)], \\ (\beta_\lambda\,\mathrm{div} - \mathrm{div}\,\beta_\lambda)\,s = \phantom{-}i[e_{\lambda-2} \wedge \mathrm{div}\,s + \mathrm{div}(e_{\lambda-2} \wedge s)]. \end{cases}$$

Au lieu de $\beta_\lambda\,\mathrm{rot} + \mathrm{rot}\,\beta_\lambda$ et $\beta_\lambda\,\mathrm{div} - \mathrm{div}\,\beta_\lambda$, on écrit $[\beta_\lambda, \mathrm{rot}]_+$ et $[\beta_\lambda, \mathrm{div}]_-$.

Quant aux opérateurs div et rot appliqués plus haut au champ $s = (s^1, \ldots s^4)$ ils y sont les opérateurs tensoriels élémentaires. D'autre part, on sait [*voir* par exemple (3), p. 316] que

$$s = (\varphi_1, \varphi_2, \psi^{\dot 1}, \psi^{\dot 2})$$

avec des spineurs à deux composantes $\varphi = (\varphi, \varphi)$ et $\psi = (\psi^{\dot 1}, \psi^{\dot 2})$. Alors on peut se demander comment rotation et divergence spinorielle de $s = (\varphi, \psi)$ changent avec les opérateurs de Dirac.

L'espace $G(C_2)$ est une réalisation concrète de l'espace abstrait, S, des 4-spineurs. Les opérateurs $\beta_\lambda$ engendrent l'anneau complet des opérateurs

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence de la charge d'espace sur la stabilité des faisceaux dans les synchrotrons et anneaux de stockage.* Note de MM. **Francis Fer** et **Claude Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que, dans un synchrotron, il existe pour la densité de particules du faisceau une limite au-delà de laquelle il devient instable ([1]). De même, dans le cas d'un anneau de stockage à collisions électrons-positons ou électrons-électrons, il existe une limite de densité au-delà de laquelle les collisions cessent, les deux faisceaux s'enroulant l'un autour de l'autre ([2]).

Nous nous proposons de démontrer que les limites habituellement admises ne sont pas définitives et qu'*il existe au-delà d'elles un certain nombre de plages, de densités croissantes, où l'on retrouve les stabilités radiale et verticale.*

Nous nous baserons pour cela sur le résultat suivant démontré par l'un de nous ([3]) à partir des théorèmes de Sturm : si l'on considère une oscillation $u$ d'équation $(d^2u/ds^2) + [f(s) + \lambda g(s)]\,u = 0$ ($f$ et $g$ de période $\Sigma$; $\lambda$, paramètre), et si $g$ ne change pas de signe, il existe une suite infinie de valeurs de $\lambda$ (« suite de Sturm », croissante si $g > 0$, décroissante si $g < 0$), $\lambda^0$, $\lambda^1$, ..., $\lambda^n$, ..., qui définit une suite d'intervalles correspondant *alternativement* à des oscillations stables et instables; le premier intervalle ($\lambda^0$, $\lambda^1$) est toujours stable; les points $\lambda^0$, $\lambda^1$, ... sont eux-mêmes instables sauf dans le cas exceptionnel où, tel intervalle d'instabilité se réduisant à zéro, ses deux bornes confondues sont un point de stabilité (où les solutions de l'équation d'oscillation sont toutes périodiques ou toutes antipériodiques). Enfin dans le $k^{\text{ième}}$ intervalle de stabilité l'exposant de Floquet est compris entre $(k-1)\pi$ et $k\pi$.

Dans un synchrotron les équations des oscillations bêtatroniques, compte tenu de l'effet transversal de la charge d'espace, s'écrivent

$$\text{(H)}\qquad \frac{d^2x}{ds^2} + [\varphi(s) - \xi\delta]\,x = 0;$$

$$\text{(V)}\qquad \frac{d^2z}{ds^2} + [\psi(s) - \zeta\delta]\,z = 0;$$

$\varphi$ et $\psi$ représentent les forces de rappel magnétiques et ont pour période $2\pi R/N$ (R, rayon moyen de la trajectoire d'équilibre; N, nombre de mailles); $\delta$ est le nombre de particules par unité de volume du faisceau; pour un faisceau de section elliptique, d'axes horizontal $a$ et vertical $b$,

$$\xi = \frac{4\pi e^2}{m_0c^2}\,\frac{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}{\beta^2}\,\frac{b}{a+b} = 1{,}93.10^{-15}\,\frac{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}{\beta^2}\,\frac{b}{a+b}\,cm,$$

$$\zeta = \frac{a}{b}\xi \qquad (m_0 \text{ masse du proton}).$$

suffisamment grand on peut, en s'arrêtant environ à mi-chemin, conserver un bon nombre d'ondes tout en multipliant la densité $\delta^{2p}$ par un facteur de l'ordre de 5 à 10. Le franchissement des bandes d'instabilité par augmentation progressive de l'intensité du faisceau paraît possible grâce à l'étroitesse de ces bandes.

(1) L. C. TENG, *Rapport ANLAD-59*, 1er février 1960, Argonne national laboratory, Lemont, Illinois.
(2) F. AMMAN et D. RITSON, *Rapport interne* no 86, 24 juillet 1961, Laboratori nazionali di Frascati.
(3) F. FER, *Comptes rendus de la Conférence internationale sur les cyclotrons à secteurs*, Los Angeles, 1962.

(*Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay.*)

oscillation radiale libre d'amplitude $a \leqq A$. L'accélérateur étant supposé à faible convergence, posons les définitions suivantes :

$r$, rayon de l'orbite d'équilibre (on aura toujours ici $r = R - a$);

$n = -(r/H)(dH/dr)$, indice du champ magnétique;

$\theta = 2\pi(1 - \sqrt{1-n})$, angle de précession du maximum de l'oscillation radiale pour un tour de machine;

V, tension crête de la h. f. accélératrice;

$e$, charge de la particule;

$E_0$, énergie de la particule au repos;

E, énergie totale de la particule;

$d = (2\pi erEV/\theta)(E^2 - E_0^2)$, accroissement maximal du rayon de l'orbite d'équilibre pour une période de la précession;

$\gamma$, angle défini par les conditions

$$(1) \qquad \cos\frac{\theta}{2} - \cos\gamma = \frac{d}{a}\left(1 - \frac{\gamma}{2\pi}\right) \qquad \left(0 \leqq \gamma \leqq \frac{\pi}{2}\right).$$

Nous avons montré alors que si

$$(2) \qquad a > \frac{3d}{4\cos\frac{\theta}{2}},$$

les particules animés d'une oscillation libre d'amplitude $a$ frapperont la cible avec une énergie E telle que

$$(3) \qquad E(R - a) \leqq E \leqq E\left(R - a\cos\frac{\theta}{2} + d - \frac{\gamma d}{2\pi}\right)$$

et ceci sur une largeur $L_a$ de la cible, donnée par les formules [2]

$$(4) \qquad L_a = 2a\sin\frac{\theta}{2}\sin\left(\gamma - \frac{\theta}{2}\right) \qquad \text{si} \quad \frac{d}{a} \geqq \frac{\cos\frac{\theta}{2} - \cos\theta}{1 - \frac{\theta}{2\pi}},$$

$$(5) \qquad L_a = d + a\left(1 - \cos\frac{\theta}{2}\right) \qquad \text{si} \quad \frac{d}{a} \leqq \frac{\cos\frac{\theta}{2} - \cos\theta}{1 - \frac{\theta}{2\pi}}.$$

La formule (4) suffit en général pour le cas du synchrocyclotron et la formule (5) pour celui du synchrotron.

Les principales conclusions qu'on tire des formules (3) à (5) sont les suivantes :

*a*. $E[R - a\cos(\theta/2) + d - (\gamma d/2\pi)]$ est une fonction *décroissante* de $a$;

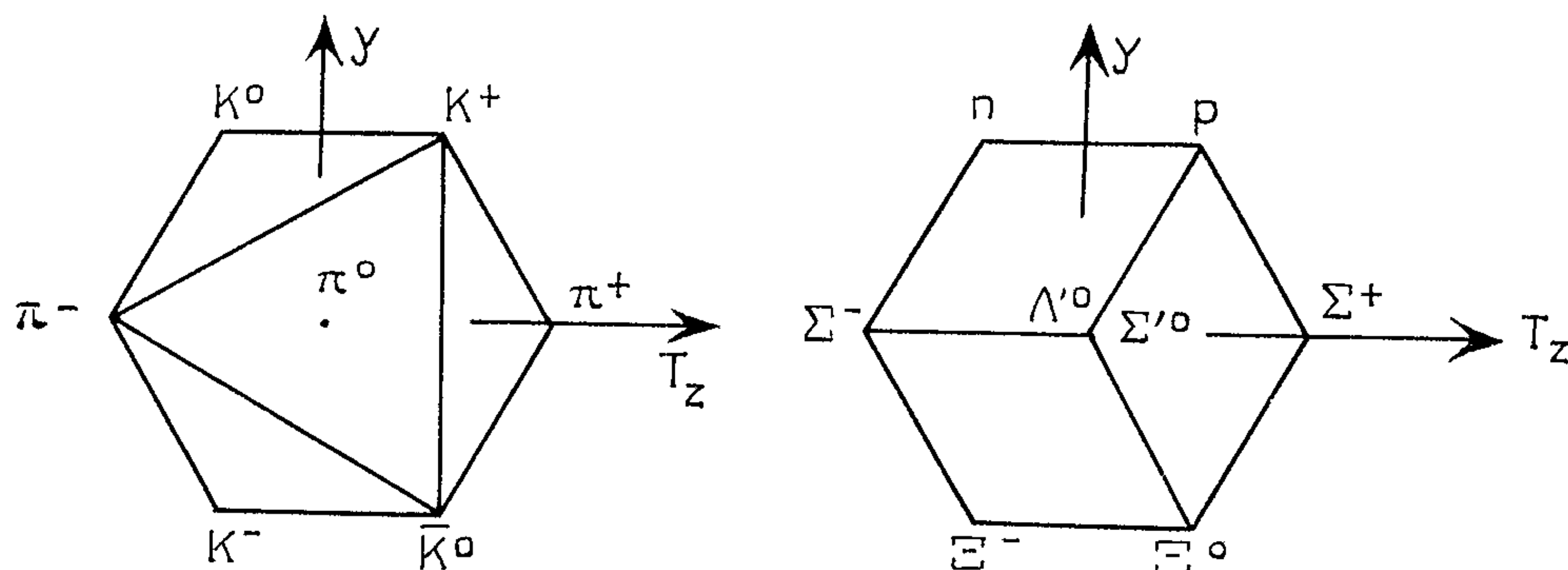
*b*. $L_a$ est une fonction *croissante* de $a$.

Si les oscillations bétatroniques sont bornées par A en amplitude, la plage d'impact a la largeur $L_A$ et seules des particules d'énergie $E(R - A)$ peuvent parvenir à la distance $L_A$ du bord de la cible. Si l'on observe sur la cible la bande comprise entre les distances $L_a$ et $L_A$ du bord, elle

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un schéma d'interactions fortes basé sur le groupe* $B_3$. Note (*) de MM. **Guy Loupias**, **Michel Sirugue** et **Jean-Claude Trotin**, présentée par M. Louis de Broglie.

La récente découverte d'un grand nombre de résonances (particules se désintégrant par interactions fortes) a conduit à essayer de classer ces nouvelles particules selon les représentations d'un groupe d'invariance des interactions fortes.

La conservation du nombre baryonique étant assurée isolément par référence à un groupe d'invariance unitaire à un paramètre, le groupe global d'invariance sera le produit direct de ce groupe par un autre, qui pourrait être le groupe de Lie simple $B_3$ de Cartan ([1]). Ce groupe possède une représentation $D^7$ (001), constituée par le groupe des matrices orthogonales unimodulaires agissant dans un espace à sept dimensions. Ainsi les sept mésons seront-ils considérés comme les vecteurs de cet espace (nous entendrons les sept mésons stables par rapport aux interactions fortes), et assignés aux poids de cette représentation; la figure 1 donne le diagramme des poids de la représentation $D^7$ (001) ainsi que la correspondance entre les poids et les sept mésons.




On peut dans l'algèbre de Lie du groupe $B_3$ trouver une base d'une sous-algèbre abélienne de dimension 2, faisant correspondre aux mésons leurs nombres quantiques usuels de spin isotopique et d'hypercharge, dans la restriction, induite par ce choix, de l'algèbre de $B_3$ à une sous-algèbre qui, pour la représentation considérée, est celle d'un sous-groupe $G_2$ (groupe exceptionnel) de $B_3$. Cette représentation restreinte est la représentation irréductible de dimension 7 de $G_2$. De même, $B_3$ possède une représentation $D^8$ (100), représentation de spin de la précédente et les baryons pourront être assignés à ses poids, comme l'indique la figure 1.

et D' (000). En particulier, il contient les représentations fondamentales de $B_3$, ce qui permet de considérer les baryons comme les particules fondamentales de ce schéma, et qui assure de la possibilité de former un scalaire par rapport à $B_3$, dans un couplage direct du type de Yukawa, antibaryons-baryons-mésons.

La forte symétrie inhérente à ce schéma, et en particulier la conservation d'un troisième nombre quantique, entraîne des restrictions et des interdictions pour certaines réactions, en particulier certaines réactions d'échange d'hypercharge, intéressant les réactions mésons-mésons ou baryons-baryons, sont interdites. Par contre, aucune interdiction nouvelle n'apparaît dans les diffusions exclusivement baryoniques. Cependant, si cette invariance est valable pour la partie dominante des interactions fortes, elle est certainement largement violée par des interactions plus faibles, qui pourraient être à l'origine des différences de masses; ce schéma suggère que les interactions seront bien simulées par les propriétés d'invariance du groupe $G_2$, dans la mesure précisément où sera violée la conservation du troisième nombre quantique. Les rapports de branchement peuvent difficilement être utilisés à la confrontation de ce schéma avec l'expérience, le test crucial demeure la prédiction des résonances.

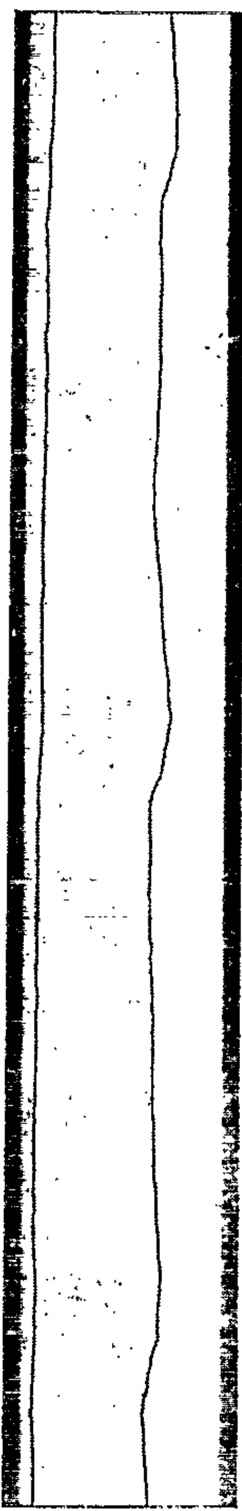
(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. Tiomno, *Nuovo Cimento*, 6, 1957, p. 69; J.-M. Souriau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2807 et 251, 1960, p. 1612; D. C. Peaslee, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 873; R. E. Behrends et A. Sirling, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 324; J.-M. Souriau et D. Kastler, *Conférence internationale d'Aix-en-Provence sur les particules élémentaires*, I, p. 169.

(2) *Cf.* par exemple : *International Conference on High Energy Physics at C. E. R. N.*, 1961.

de nombreux litiges. L'intérêt de la formule ci-dessus est de mettre en évidence l'influence de $\theta'_0$, alors que les normes de fabrication n'ont eu jusqu'alors qu'à préciser les limites admissibles de variation de $\theta_0$.

*Conséquences pratiques.* — 1° Les grandes vitesses de variation d'amplitude proviennent des irrégularités de transmission de couple de l'engrenage roue de centre-pignon de moyenne; donc vu les nécessités actuelles de



*A gauche*, marche réelle; *à droite*, marche mesurée au « dégagement ».

réduire les temps de contrôle, et pour limiter les défauts, il importe lors de la conception des calibres de limiter le rapport de démultiplication de cet engrenage, en reportant les grands rapports sur les mobiles plus rapides dont les défauts n'ont guère de répercussion sur l'amplitude du balancier étant donné sa constante de temps. Il convient également de ne pas donner moins de 10 dents au « pignon de moyenne ».

2° Dans l'interprétation des diagrammes de marche il faut être très prudent, surtout pour la position « pendu » où l'augmentation du frottement solide provoque des vitesses de variation d'amplitude deux ou trois fois plus

ÉLECTROSTATIQUE. — *Généralisation du théorème d'Earnshaw.* Note (*) de M. **Nino Boccara**, présentée par M. Jean Laval.

Le théorème d'Earnshaw affirme qu'une charge placée dans un champ électrostatique ne peut être en équilibre stable sous l'action des seules forces électriques. Il est possible de généraliser ce théorème sous la forme suivante :

*Un multipôle d'ordre n placé dans un champ électrostatique ne peut être en équilibre stable sous l'action des seules forces électriques.*

*Démonstration.* — La force $F^u$ qui s'exerce sur un multipôle ponctuel d'ordre $n$ de moment $p^{(n)}_{ijk\ldots}$ placé dans un champ électrostatique $E^u$ est donnée par l'expression

$$F^u = \frac{1}{n!} p^{(n)}_{ijk\ldots} \underbrace{\partial^i \partial^j \partial^k \ldots}_{n} E^u$$

en unités M. K. S. A. rationalisées et en adoptant la convention de sommation sur les indices muets. Or $E^u = -\partial^u V$ si l'on désigne par V le potentiel électrostatique, d'où

$$F^u = -\partial^u \frac{1}{n!} p^{(n)}_{ijk\ldots} \underbrace{\partial^i \partial^j \partial^k \ldots}_{n} V.$$

La force $F^u$ dérive donc d'un potentiel U et l'on a

$$U = \frac{1}{n!} p^{(n)}_{ijk\ldots} \underbrace{\partial^i \partial^j \partial^k \ldots}_{n} V.$$

Pour qu'une position d'équilibre soit stable, il faut que U soit minimal, ce qui implique $\partial^u \partial^u U > 0$ quel que soit $u$, donc $\Delta U > 0$, or

$$\Delta U = \frac{1}{n!} p^{(n)}_{ijk\ldots} \underbrace{\partial^i \partial^j \partial^k \ldots}_{n} \Delta V.$$

Le potentiel électrostatique obéissant à l'équation de Laplace $\Delta V = 0$, on en déduit que $\Delta U = 0$, ce qui démontre le théorème.

Notons que cette démonstration s'effectuerait de façon tout à fait analogue en magnétostatique.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(*Laboratoire attaché à la Chaire de Physique théorique du Collège de France.*)

L'application d'une impulsion positive sur la grille, par suite d'un surcroît de neutralisation de la charge d'espace cathodique, produit un palier de tension anodique minimale voisine de zéro, durant quelques dizaines de microsecondes. Durant ce palier, la raréfaction des ions dans le plasma provoque un élargissement progressif de la gaine d'ions autour de la grille, c'est ce qu'il en résulte des expressions (1) et (2).

Au moment où cette gaine d'ions obstrue complètement l'ouverture de grille, le palier est interrompu et le courant d'électrons fourni à la plaque est maintenant dû au plasma résiduel grille-anode. La figure 2 représente les différentes variations du potentiel plaque au cours du temps.

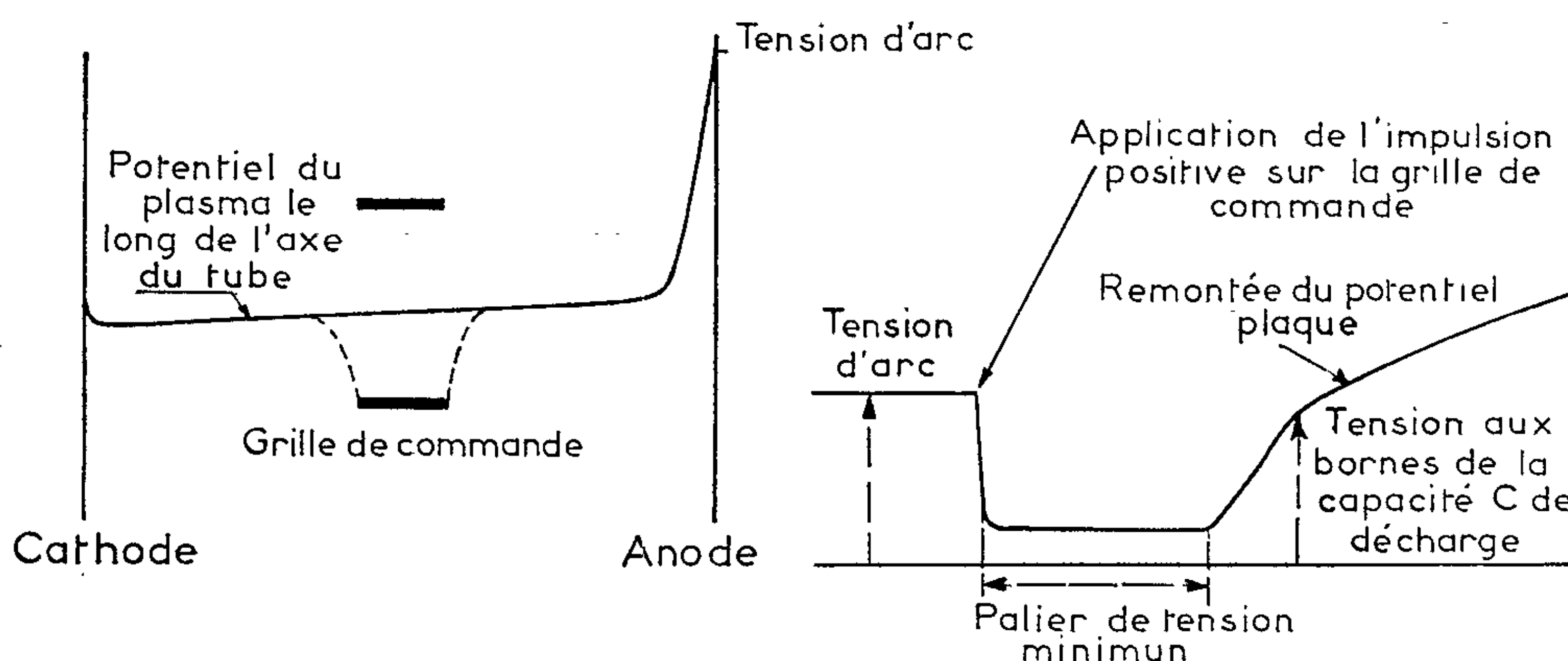



Fig. 1. Fig. 2.

Les deux conditions pour qu'il y ait non-réamorçage lors de l'application d'une impulsion positive sur la grille de commande sont :

1° que la vitesse de remontée du potentiel plaque due à la charge de la capacité C soit inférieure à celle due à la décroissance du courant de diffusion du plasma résiduel grille-anode. Dans ce cas, la croissance du potentiel plaque ne provoque pas de déplacement du puits de potentiel à la grille vers des valeurs moins négatives avec comme conséquence la réunification des deux plasmas cathode-grille et grille-anode, d'où réamorçage;

2° que la tension résiduelle aux bornes de la capacité à la fin du palier de tension minimale soit inférieure à la tension d'ionisation $V_i$ du gaz de remplissage. Ce qui se traduit par une impossibilité du courant électronique résiduel à ioniser l'espace grille-anode avec neutralisation subséquente du puits de potentiel à la grille.

A partir de la fin du palier, le courant anodique de diffusion peut s'écrire :

$$I = I_0\, \varepsilon^{-\frac{t}{t_0}},$$

$t_0$ étant la constante de temps de diffusion du plasma grille-anode donnée par

$$t_0 = \frac{4V}{S\bar{v}},$$

Les zones expérimentales de fonctionnement confirment cet exposé théorique, d'après lequel les conditions (I) et (II) doivent être respectées pour qu'il y ait fonctionnement bistable de la triode à gaz.

Les courbes limites inférieures desdites zones sont déterminées par le courant anodique minimal au-delà duquel, l'amorçage du tube n'entraîne plus le maintien d'une décharge permanente. Ce courant minimal est directement lié à l'apparition d'ondulations importantes sur la tension de maintien d'arc du thyratron, par suite d'une instabilité de modes de décharge qui interviendrait aux faibles courants de décharge.

3° En choisissant une valeur moyenne $V_{moy}$ pour l'amplitude des ondulations, nous trouvons comme limite inférieure du courant en fonctionnement bistable :

$$I_{inf} = \frac{V_{moy}}{R_2} \text{ ampères.}$$

Pour le thyratron 2 D 21, nous trouvons ainsi $V_{moy} = 1,5$ V et pour le 5696, $V_{moy} = 1$ V.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) PHAM HUU HIEP, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1388; PHAM HUU HIEP et C. SALENDRES, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1589.

(2) H. A. ROMANOWITZ et W. G. DOW, *A. I. E. E.*, 69, 1950, p. 368-379.

(3) L. MALTER, E. O. JOHNSON et M. H. WEBSTER, *R. C. A. Review*, 12, septembre 1951, p. 415-435.

(*Laboratoire de Génie électrique, 2, rue Camichel, Toulouse.*)

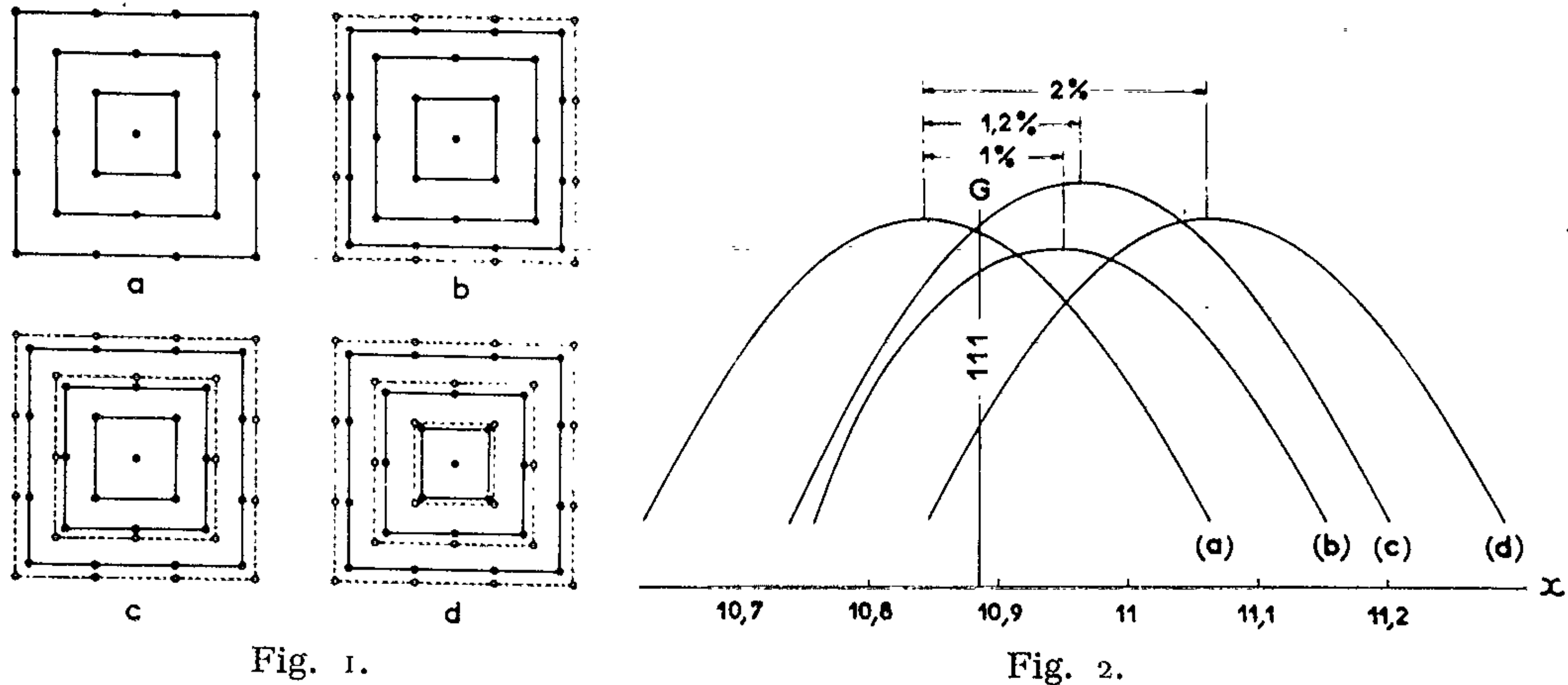



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Modèle plan des divers cas de contraction envisagés.

*a*. Cristal intact;
*b*. Contraction de 2/100 *a* de la couche superficielle;
*c*. Contraction de 2/100 *a* de la couche superficielle et de 1/100 *a* de la couche sous-jacente;
*d*. Contraction totale de 2 %.

Fig. 2. — Position du maximum 111 de G pour un cristal cubique CFC d'arête 3 *a* (les lettres *a*, *b*, *c*, *d*, renvoient à la figure 1).

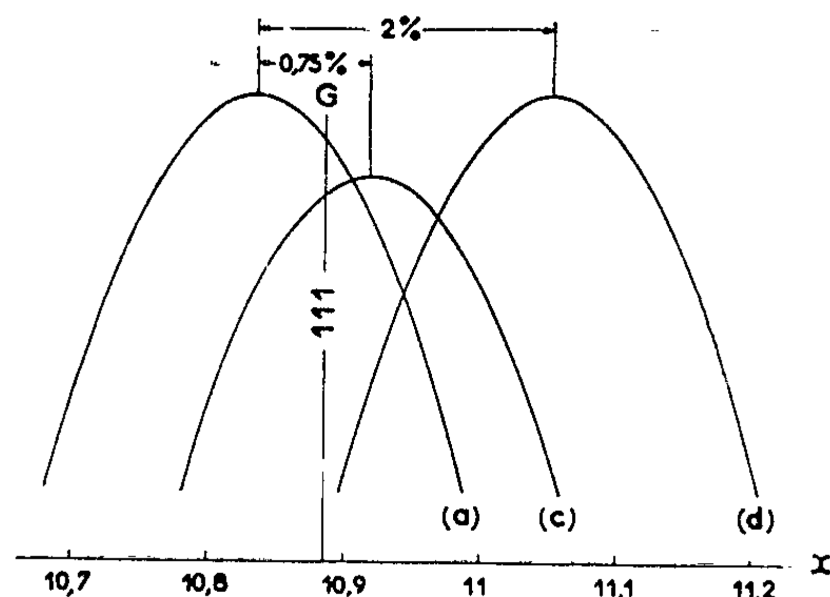



Fig. 3. — Position du maximum 111 de G pour un cristal cubique CFC d'arête 4 *a* (les lettres *a*, *c*, *d* renvoient à la figure 1).

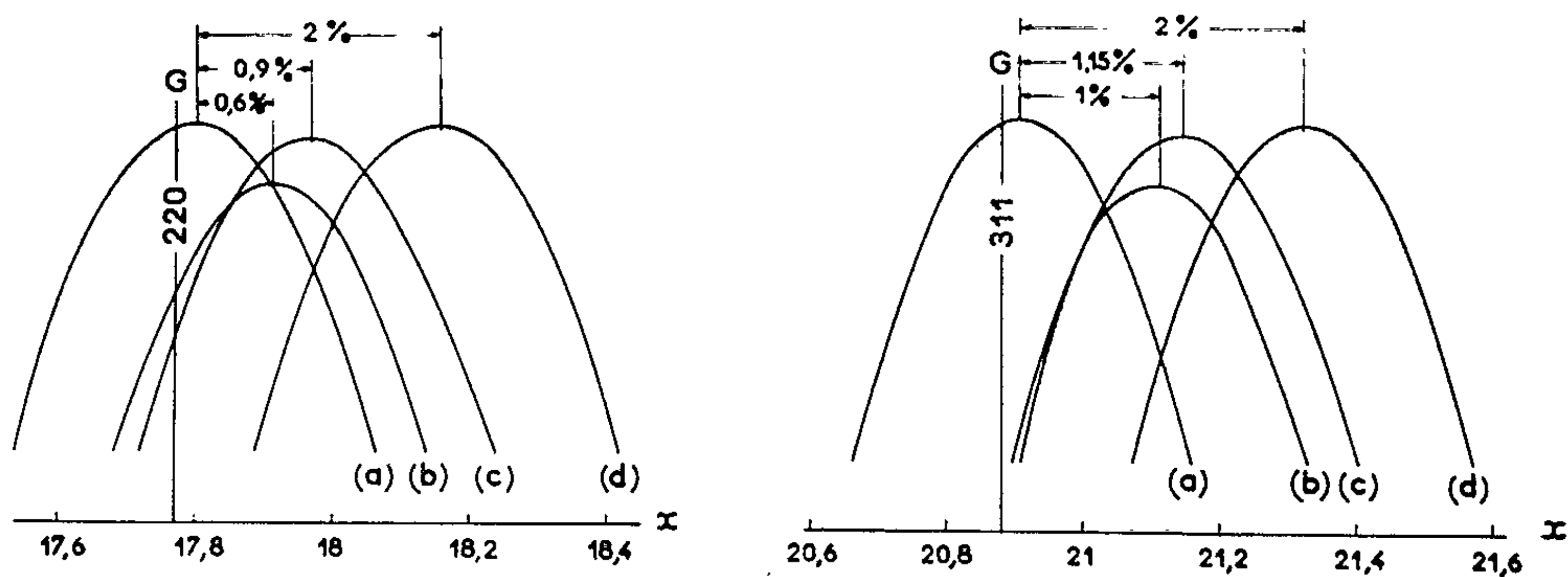



Fig. 4. — Position des maximums 220 et 311 de G pour un cristal cubique CFC d'arête 3 *a* (les lettres *a*, *b*, *c*, *d* renvoient à la figure 1).

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Lentille quadrupolaire magnéto-électrique corrigée de l'aberration chromatique. Aberration d'ouverture de ce type de lentilles.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

En associant sur une même longueur L deux lentilles quadrupolaires, l'une électrique, l'autre magnétique, il est possible d'obtenir un système achromatique au premier ordre. L'aberration d'ouverture de la nouvelle lentille reste sensiblement égale à celle d'une lentille magnétique pure, c'est-à-dire faible.

1. Principe. — *a. Lentilles faibles.* — Les sensibilités chromatiques respectives des lentilles quadrupolaires magnétiques et électriques étant différentes, on peut espérer *a priori* réaliser un système achromatique par la superposition de deux lentilles de nature différente. La figure 1 représente la réalisation possible d'une lentille mixte d'axe O$z$, telle que les trajectoires des particules injectées dans les plans radiaux $z$O$x$ et $z$O$y$ restent planes. Si $K_e$ et $K_m$ désignent les gradients des champs électrique et magnétique, on peut définir [1] les facteurs caractéristiques de chaque lentille,

$$\beta_e^2 = \frac{K_e}{2\Phi_0} = \frac{K_e}{mv^2} \qquad \text{et} \qquad \beta_m^2 = K_m\left(\frac{e}{2m\Phi_0}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{K_m e}{mv},$$

$m$ désignant la masse de la particule incidente, $e$ sa charge, $v$ sa vitesse et $\Phi_0$ le potentiel accélérateur (supposé ici non relativiste).

Si les deux lentilles ont la même longueur L, pour une excitation faible, on peut considérer qu'on associe deux lentilles faibles de convergences :

$$C_e = \pm\beta_e^2 L \qquad \text{et} \qquad C_m = \pm\beta_m^2 L,$$

les signes $\pm$ correspondant aux plans $z$O$x$ et $z$O$y$.

Pour une variation de tension $d\Phi$, on aura

$$\frac{dC_e}{C_e} = \mp\frac{d\Phi}{\Phi_0} \qquad \text{et} \qquad \frac{dC_m}{C_m} = \mp\frac{1}{2}\frac{d\Phi}{\Phi_0}.$$

La convergence globale de l'ensemble est : $C = C_e + C_m$, et l'on aura

$$dC = dC_m + dC_e = 0$$

si

$$C_e = -\frac{C_m}{2} \qquad \text{ou} \qquad \beta_e^2 = -\frac{\beta_m^2}{2}.$$

La convergence de la lentille mixte est alors la moitié de celle de la lentille magnétique.

*b. Lentilles fortes.* — Cette relation simple est encore valable rigoureusement pour les lentilles fortes. Dans le plan $z$O$x$, l'équation du mouvement s'écrit

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = evB_y + eE_x = -ex(K_m v + K_e),$$

au lieu de

$$\frac{\Delta C_x}{C_x} \simeq \frac{\Delta C_y}{C_y} \simeq \mp \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}\right)$$

pour une lentille magnétique.

2. ABERRATION D'OUVERTURE DE LENTILLES MIXTES ACHROMATIQUES. — Il est possible d'établir les équations au troisième ordre des trajectoires, à partir des équations des lentilles composantes. Si l'on nomme $\beta$ le facteur caractéristique de l'ensemble, avec $\beta = \beta_m/\sqrt{2}$, et si l'on représente par $k(z)$ la répartition longitudinale du gradient pour tenir compte des champs de fuite d'extrémité, on obtient

$$\begin{aligned} x'' + \beta^2 k x = - \beta^2 \Big[ & 2 k x' (x x' - y y') + \frac{\beta^2}{2} k^2 x (x^2 - y^2) \\ & + 2 k' \left( \frac{x'}{4} (x^2 - y^2) - x y y' \right) - \frac{k''}{2} x y^2 \Big], \\ y'' - \beta^2 k y = + \beta^2 \Big[ & 2 k y' (y y' - x x') - \frac{\beta^2}{2} k^2 y (y^2 - x^2) \\ & + 2 k' \left( \frac{y'}{4} (y^2 - x^2) - x y x' \right) - \frac{k''}{2} x^2 y \Big]. \end{aligned}$$

Ces équations permettent de calculer les aberrations $\varepsilon$ et $\eta$, en supposant que ces quantités sont petites devant les grandeurs $x$ et $y$, solutions des équations au premier ordre ([1]). L'intégration a été effectuée numériquement pour un doublet formé de deux lentilles mixtes corrigées identiques, telles que $L = 0{,}2$ m et $\beta^2 = 4\ \text{m}^{-2}$, distantes de $D = 0{,}3$ m, afin de pouvoir comparer à des doublets magnétiques ou électriques qui ont déjà fait l'objet de tels calculs [([1]), ([2])] pour un faisceau incident creux parallèle à l'axe, de rayon $R_0 = 3$ cm.

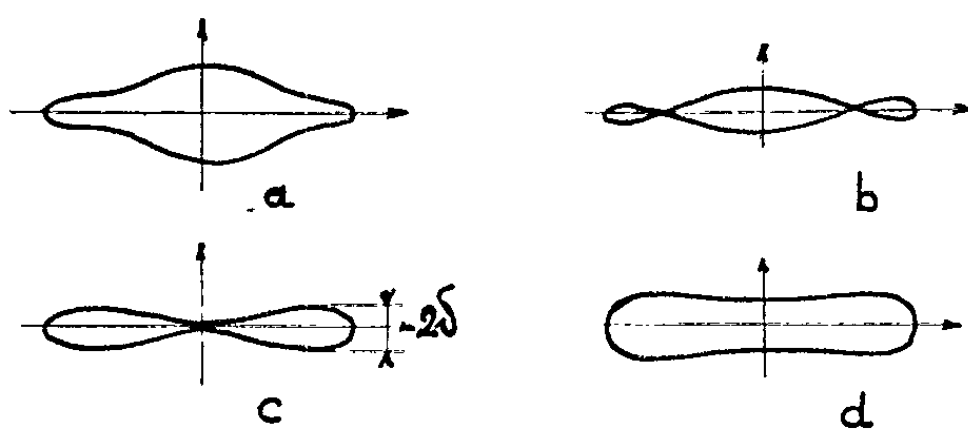



Fig. 2.

Au voisinage d'une focale, la section du faisceau prend les aspects représentés figure 2; on définit un taux d'aberration transversale par $\tau = \delta/R_0$ ($\delta$ étant la demi-épaisseur de la figure 2 *c*).

Dans le cas des lentilles magnétiques pures, lorsqu'on s'éloigne du doublet, on rencontre les figures d'aberration dans l'ordre *abcd*, pour les deux focales; dans le cas des lentilles électriques, l'aberration est inversée pour les deux focales : les taches défilent dans l'ordre *dcba*. Pour les lentilles

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Constante diélectrique longitudinale d'un plasma, contenant l'effet des corrélations.* Note (*) de M. **Jean Coste**, présentée par M. Francis Perrin.

La constante diélectrique longitudinale d'un plasma, contenant l'effet des corrélations, est obtenue à partir de l'équation cinétique de Guernsey.

R. L. Guernsey a obtenu récemment ([1]) une expression formelle de la fonction de corrélation d'un plasma inhomogène au voisinage de l'équilibre, « au premier ordre en $e^2$ » (c'est-à-dire au premier ordre par rapport au paramètre de couplage de l'interaction électrostatique). Les notations sont les suivantes :

Le plasma est à plusieurs composants $\sigma_i$, de charge $e_{\sigma_i}$

$$y_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, \sigma_i).$$

Fonction de distribution de la particule $\mathbf{i} = F_1(y_i, t)$.

Fonction de distribution des particules 1 et 2 :

$$F_2(y_1, y_2, t) = F_1(y_1, t)\, F_1(y_2, t) + g(y_1, y_2, t).$$

On linéarise autour des fonctions d'équilibre $f_0$ et $g_0$ :

$$\begin{aligned} F_1 &= f_0 + f_1, \\ g &= g_0 + g_1. \end{aligned}$$

Les transformées de Fourier-Laplace de $f_1$ et $g_1$ sont définies :

$$\mathcal{F}(\eta, \mathbf{k}, \omega) = \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k}.\mathbf{r} + \omega t)] f_1(y, t),$$

$$G(\eta, \eta', \mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \int_0^\infty dt \iint d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \exp[i(\omega t + \mathbf{k}.\mathbf{r} + \mathbf{k}'.\mathbf{r}')] g_1(y, y', t),$$

$$G(\eta, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \int d\eta' e_{\sigma'}\, G(\eta, \eta', \mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega),$$

$$\rho(k, \omega) = \int d\eta\, e_\sigma \mathcal{F}(\eta, \mathbf{k}, \omega),$$

avec

$$\eta = (\mathbf{v}, \sigma) \qquad \text{et} \qquad \int d\eta = \int d\mathbf{v} \sum_\sigma.$$

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude du rendement des échanges de charges entre un jet moléculaire neutre et un faisceau d'ions.* Note (*) de MM. **F.-Marcel Devienne, Jacques Souquet** et **Robert Clapier**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans des Notes précédentes [1], nous avons décrit la réalisation de l'appareil que nous avons nommé « canon moléculaire », ainsi que la méthode utilisée pour déterminer les spectres d'énergie du faisceau d'ions primaires et du jet moléculaire rapide obtenu par sa neutralisation partielle grâce à des échanges de charge avec un jet moléculaire lent. En vue de fixer les meilleures conditions de fonctionnement de l'appareil, nous avons été amenés à mesurer le rendement de la réaction d'échange de charge dans la direction incidente du faisceau d'ions.

Ce rendement peut être défini comme étant égal au rapport $\nu_m/\nu_i$ de l'intensité du faisceau de molécules rapides à l'intensité du faisceau d'ions avant neutralisation. Pour déterminer l'intensité du jet moléculaire rapide, on dispose une jauge à ionisation $J_1$ dans l'axe de celui-ci, l'orifice tronconique de la jauge étant orienté de manière que les molécules appartenant à la partie centrale du jet pénètrent dans la jauge. Le jet moléculaire rapide provoque une augmentation de pression $\Delta p$ à l'intérieur de la jauge. Celle-ci, qui comporte latéralement un capillaire (*fig.* 1), est reliée à l'une des deux voies d'un amplificateur différentiel. Une seconde jauge $J_2$ de géométrie identique à celle de $J_1$, et à l'intérieur de laquelle la pression est la pression ambiante de l'appareil, est reliée à la deuxième voie de l'amplificateur. Les indications de l'amplificateur sont fonction de l'augmentation de pression $\Delta p$, donc de l'intensité du jet moléculaire rapide sur l'axe, ce qui permet de déterminer celle-ci d'une façon absolue, en procédant au préalable à un étalonnage à l'aide d'un écoulement d'argon à travers le capillaire, et dont on mesure par ailleurs l'intensité.

D'autre part, la répartition radiale de l'intensité du faisceau est obtenue en déplaçant verticalement ou horizontalement une cible métallique servant de détecteur, et en mesurant le courant électronique émis par cette cible sous l'impact de molécules rapides.

La connaissance de l'intensité du jet moléculaire sur l'axe et de la variation de cette intensité en fonction de la distance à l'axe permet de déduire l'intensité totale du jet moléculaire rapide.

$\nu_i$ est mesuré avant la section où se produit l'échange de charge grâce à une cible polarisée négativement par rapport à l'électrode d'extraction du canon d'ions. Dans le cas d'ions $A^+$ neutralisés par un jet moléculaire lent d'argon, nous avons obtenu les résultats suivants :

*a*. Pour une énergie donnée du faisceau d'ions, le rendement passe par un maximum pour une intensité donnée du jet moléculaire lent, c'est-

Ces valeurs, en particulier celles qui concernent les énergies relativement faibles de l'ordre de 500 eV, semblent un peu supérieures aux valeurs correspondantes obtenues par d'autres méthodes.

Cependant ces résultats sont comparables, tant au point de vue valeur qu'au point de vue variation, à ceux qui ont été trouvés par Rostagni, Hasted, Gilbody et Hasted, et par d'autres expérimentateurs.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) F.-L. DEVIENNE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1750 et 254, 1962, p. 1242; F.-M. DEVIENNE, R. CLAPIER et J. C. ROUSTAN, *Ibid.*, 254, 1962, p. 2733.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice.*)

avec $q_{v'v''} = \left| \int \psi'_{v}\, \psi''_{v}\, dr \right|^2$ qui est le facteur de Franck-Condon. D'où, pour l'intensité :

$$I(v'v'') = \text{Cte}\, DN(v')\, E^4(v', v'')\, R_e^2(\bar{r}_{v'v''})\, q_{v'v''}.$$

Dans le cas de la vibration, l'équation de Schrödinger se réduit à

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - U(r)]\psi_v = 0.$$

En admettant la validité de la fonction de Morse pour le potentiel, i. e.

$$U(r) = D_e[1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2,$$

on montre ([1]) que

$$\psi_v(r) = \left[\frac{\alpha}{N}\right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{K}{2}\exp(-\alpha\overline{r-r_e})\right]$$
$$\times K \exp[(-\alpha\overline{r-r_e})]^{\frac{(K-2v-1)}{2}} L_{K-v-1}^{K-2v-1}[K\exp(-\alpha\overline{r-r_e})],$$

$L_{K-v-1}^{K-2v-1}$ est la fonction de Laguerre associée :

$$K = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e}, \qquad \alpha = 0,243\,534\,(\mu\omega_e x_e)^{\frac{1}{2}}\,A^{-1},$$
$$N = \frac{(K-v-1)!^2}{v!}\,\frac{(K-v-1)!}{(K-2v-1)!}.$$

Pour $v = 0$, $L_{K-v-1}^{K-2v-1} = 1$, d'où

(6) $$\psi_0(r) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma(K-1)}\right]^{\frac{1}{2}} [K\exp(-x)]^{\frac{K-1}{2}} \exp\left[-\frac{K}{2}\exp(-x)\right],$$

en posant $x = \alpha(r - r_e)$.

Le calcul de $\psi_0(r)$ a été fait point par point à l'aide de l'ordinateur I. B. M. 650 de l'Observatoire de Meudon. Pour rendre le calcul analogique aisé, il a fallu transformer (6) en

$$\psi_0(r) = \psi_0(r_e)\exp\left[\frac{K(x - e^{-x} + 1) - x}{2}\right],$$

avec

$$\psi_0(r_e) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma(K-1)}\right]^{\frac{1}{2}} K^{\frac{K-1}{2}} e^{-\frac{K}{2}},$$

K étant grand, nous pouvons développer $\Gamma(K-1)$ suivant la formule de Stirling :

$$\Gamma(x) = \left(\frac{2\pi}{x}\right)^{\frac{1}{2}} x^x \exp(-x)\left\{1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} + \dots\right\},$$

ainsi $\psi_0(r_e)$ devient

$$\psi_0(r_e) = \left[\frac{\alpha^2(K-1)}{2\pi e^2}\right]^{\frac{1}{4}} \left[1 + \frac{1}{12(K-1)} + \frac{1}{288(K-1)^2} + \dots\right]^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{K}{K-1}\right]^{\frac{K-1}{2}}.$$

Les intensités observées pour les bandes (0, 6), (0, 7), et (0, 8) sont en accord avec les valeurs de $q_{v'v''}$ figurant dans le tableau ci-dessus. Nous calculons actuellement les valeurs de $q_{v'v''}$ pour les transitions correspondantes de OD ainsi que les « centroïdes $r$ » [3] pour les deux radicaux.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 57.

(2) R. W. NICHOLLS, *J. Res. N. B. S.*, 65, 1961, p. 451.

(3) R. W. NICHOLLS, *Proc. Phys. Soc.*, A, 69, 1956, p. 253.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

3. Dans un sel de Kramers, $| a \rangle$ et $| b \rangle$ constituent un doublet, dégénéré dans un champ magnétique H nul : $\hbar\omega_e = g \beta H$. Soient $\Lambda_0 (\omega)$ et $\varkappa_0$ respectivement le libre parcours moyen d'un phonon $\omega$ et la conductivité

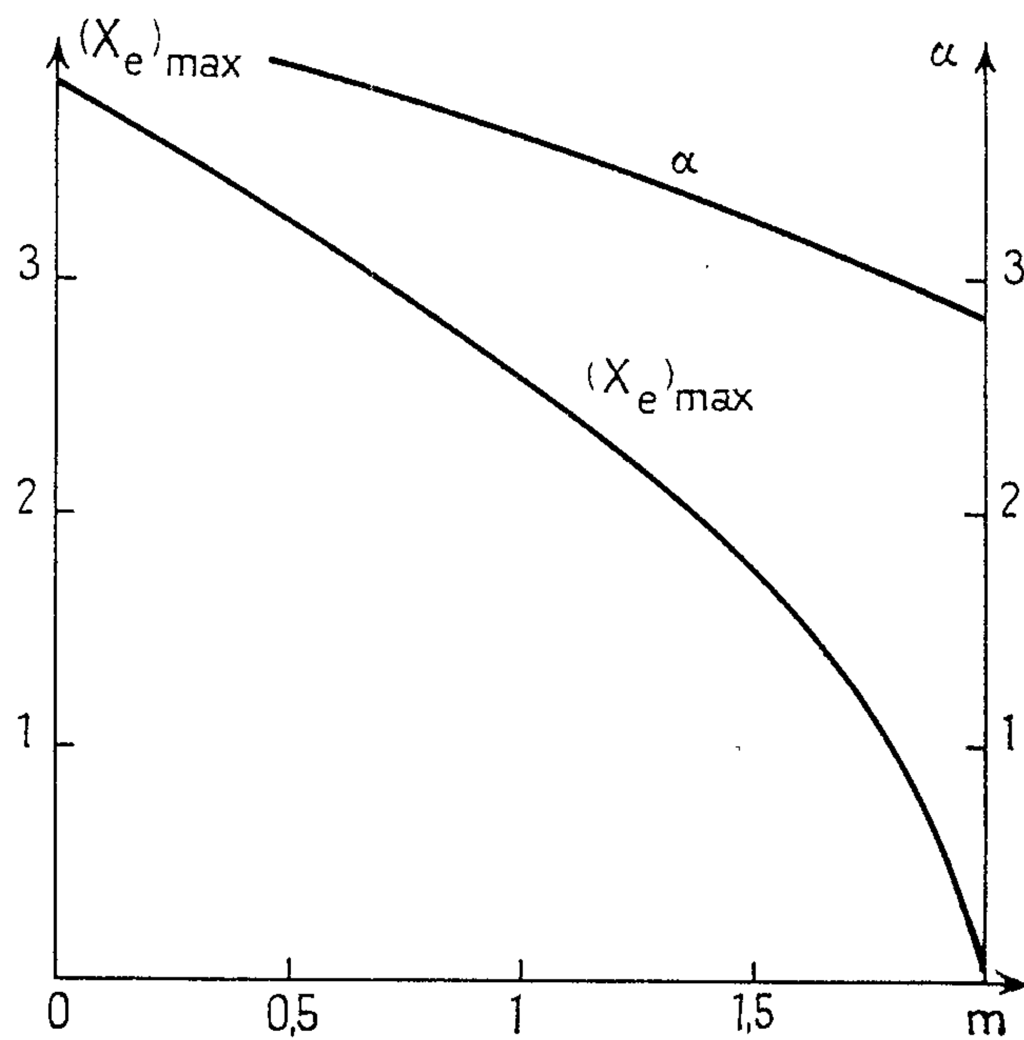



Fig. 1.

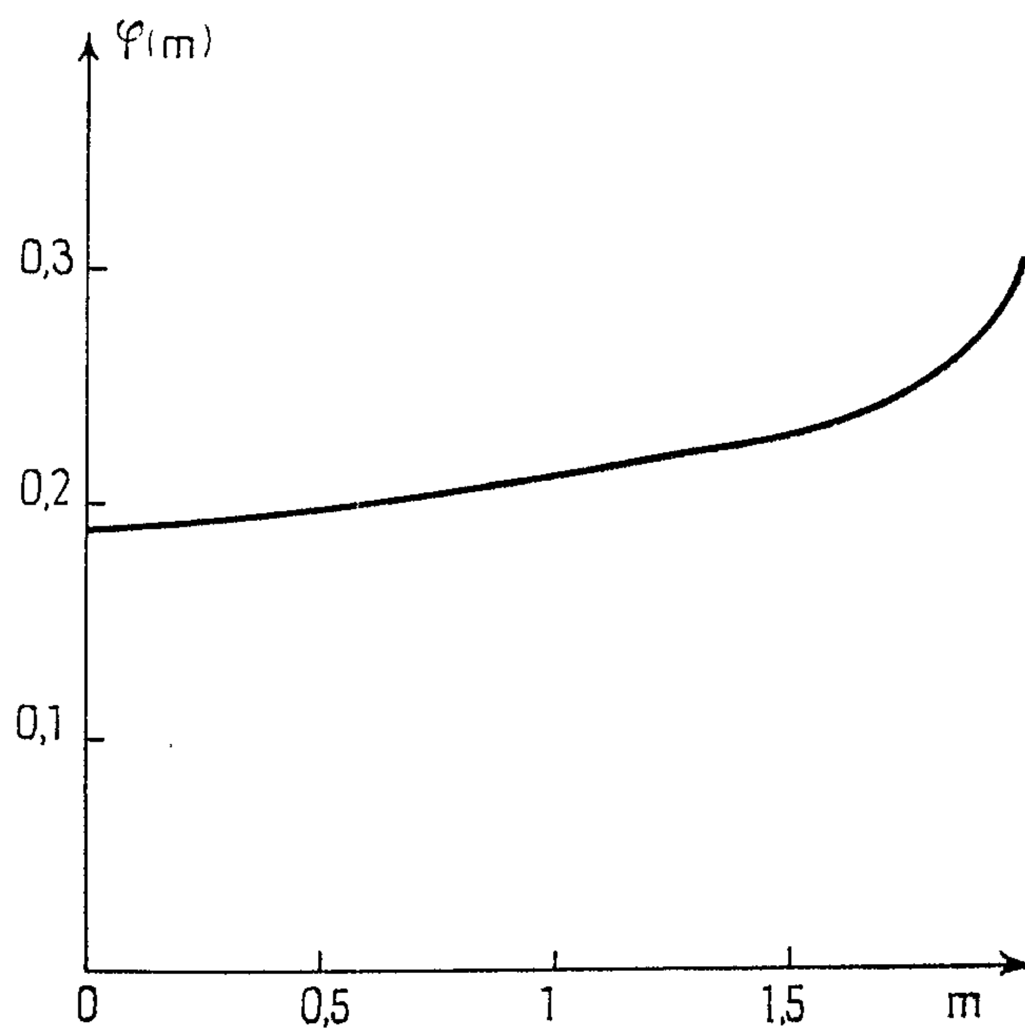



Fig. 2.

thermique du cristal en champ nul. On peut admettre en première approximation que pour H = o, la diffusion paramagnétique *résonnante* des phonons est négligeable puisque $F^{(1)}_{ab}$ est proportionnel à $\omega_e$ (c'est-à-dire

l'expérience, compte tenu du fait que pour $\omega \rightarrow 0$, on a également $m \rightarrow 0$ puisque la diffusion des phonons de très basse fréquence est régie par l'effet géométrique.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3653.

(2) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 393.

(3) BERMAN, BROCK et HUNTLEY, *Phys. Letters*, 3, 1963, p. 310.

(4) W. HEITLER, *The quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1954, p. 200.

(5) Cette interprétation particulière figure dans la publication citée de Berman, Brock et Huntley.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

disparaît. J'ai étudié le bruit pour des polarisations directes dépassant 200 mV et à divers éclairements, pour des fréquences inférieures à 10 000 Hz où le bruit est bien supérieur au bruit thermique (*fig.* 3,

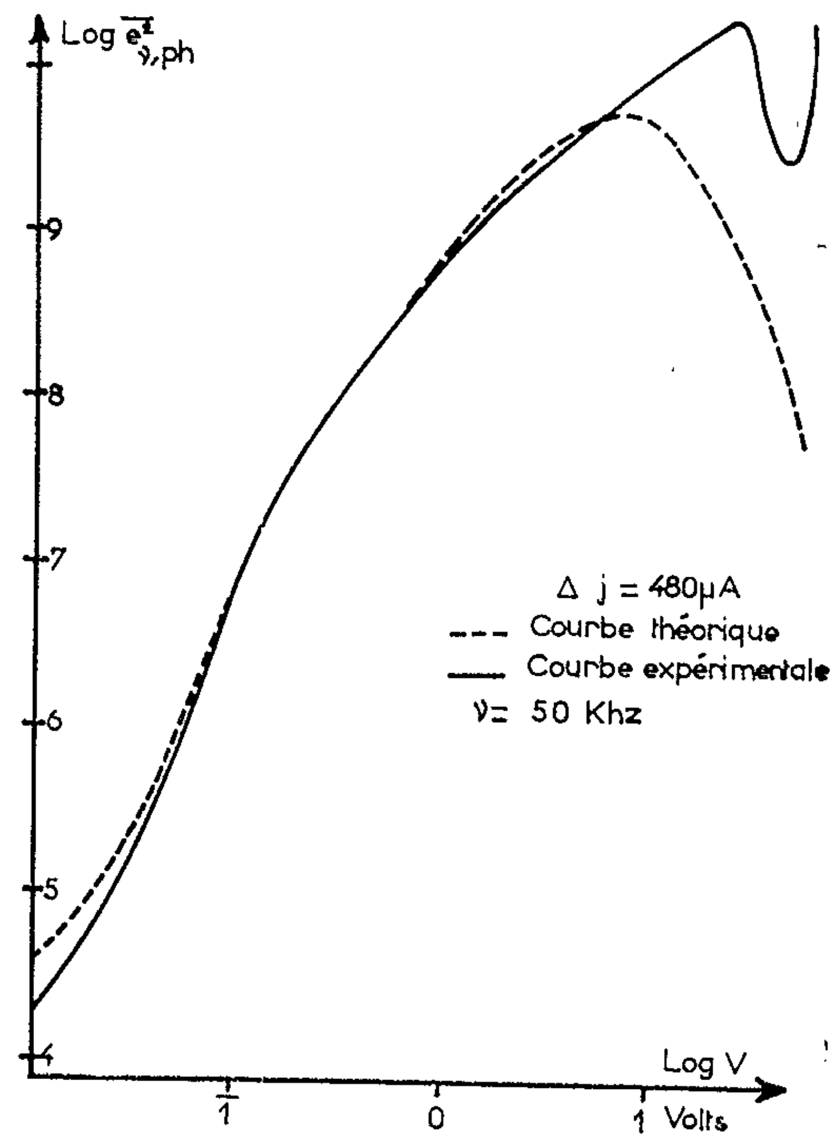



Fig. 1.

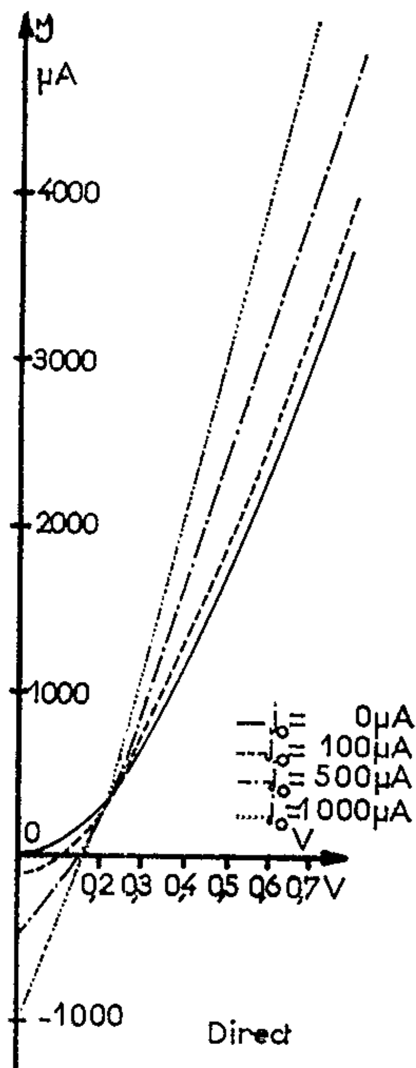



Fig. 2.

avec $\alpha$ et $\beta \neq 1$ ; soient $\mu_n$, $l_n$, $R_n$, $V_n$ la mobilité des électrons, la largeur, la résistance et la tension correspondant au côté ($n$); si les fluctuations de $V_n$ et $V_p$ résultant des fluctuations des résistances $R_n$ et $R_p$, elles-mêmes dues aux fluctuations du nombre des porteurs, sont non corrélées, on aura

$$(3) \qquad \sigma^2(V) = q\left(\frac{\alpha\mu_n R_n^3}{l_n^2} + \frac{\beta\mu_p R_p^3}{l_p^2}\right)\mathcal{J}^2.$$

Si, de plus, les spectres de fluctuations de N et P ont une forme indépendante de V, $R_n$ et $R_p$, le résultat, valable pour $\sigma^2$ (V), l'est aussi pour la densité spectrale des fluctuations de tension, soit

$$(4) \qquad \overline{e_\nu^2} = A\mathcal{J}^2.$$

Comme on peut le voir sur la figure 2, au-dessus de 200 mV, le matériau a approximativement une résistance indépendante de V et même, au premier ordre, de $j_0$, et par suite le résultat donné par la relation (4) peut être une explication des phénomènes de bruit observés.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) M. Teboul et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1631.
(2) M. Teboul et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2591.
(3) M. Teboul, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 651.
(4) J. Bernamont, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 138.
(5) A. van der Ziel, *Physica*, 16, 1950, p. 359.
(6) F. K. du Pré, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 615.

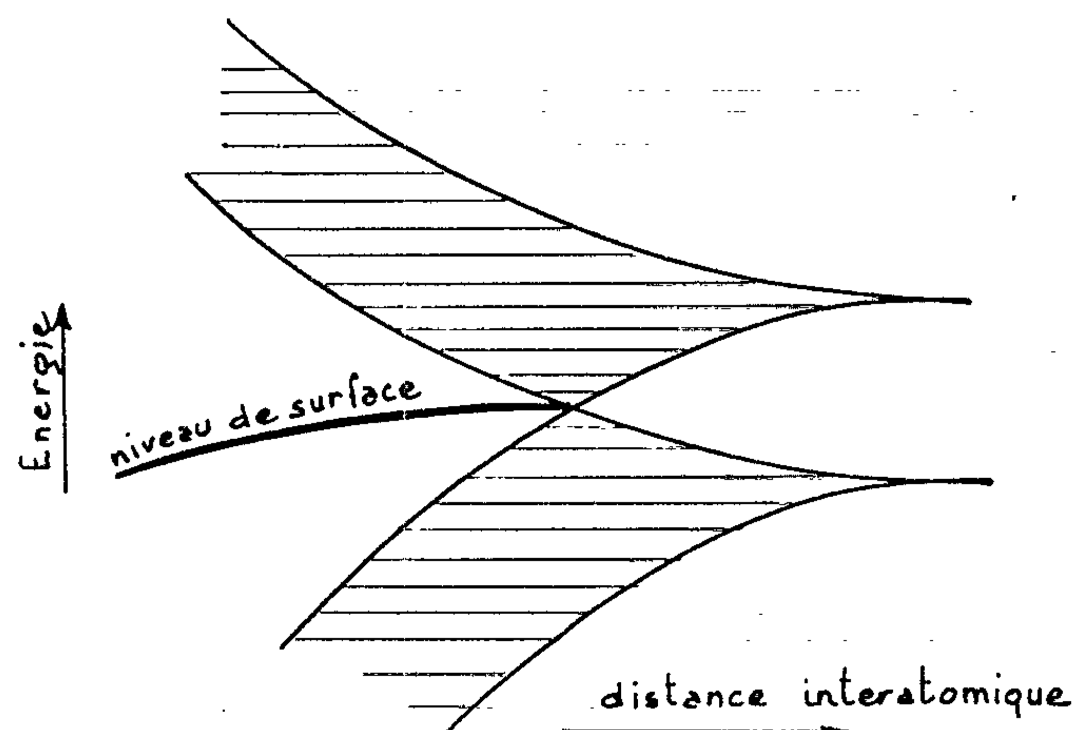
(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du métal, Grenoble.*)

où $a$ est le pas du réseau cristallin. Les coefficients $\mu$ et $\eta$ peuvent être calculés à partir des constantes du cristal et de l'énergie E correspondante aux états de surface, les constantes A, B et $\varphi$ peuvent être déterminées en écrivant que les fonctions d'onde se raccordent sur la surface ($x = 0$) sans point anguleux et en normalisant à tout l'espace. Si $L_y$ et $L_z$ sont les dimensions du cristal suivant les axes des $y$ et $z$ parallèles à la surface, on trouve

$$B = A \sin\varphi,$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\pi}{a}\,\frac{1}{\mu+\eta},$$

$$A^2 L_y L_z = \left[\frac{\sin^2\varphi}{2\eta} + \frac{1}{4\mu} - \frac{\dfrac{\pi}{\mu^2 a}\sin 2\varphi - \dfrac{1}{2\mu}\cos 2\varphi}{1+\dfrac{4\pi^2}{\mu^2 a^2}}\right]^{-1}.$$




A la fonction d'onde $\Psi$ correspond en un point $x$, $y$, $z$ une densité électronique $\langle \Psi \mid \Psi \rangle$. La position du centre des charges négatives peut se calculer en écrivant

$$X = \frac{\langle \Psi \mid x \mid \Psi \rangle}{\langle \Psi \mid \Psi \rangle}.$$

L'intégration nous donne

$$\frac{X}{A^2 L_y L_z} = \frac{1-\cos 2\varphi}{8\mu^2} - \frac{\sin^2\varphi}{4\eta^2} + \frac{\pi}{4}\,\frac{\sin 2\varphi}{\mu^3 a} + \frac{1}{1+\dfrac{4\pi^2}{\mu^2 a^2}}\left[\frac{\pi}{2\mu^2 a}\left(\frac{\sin 2\varphi}{2\mu} + \pi\,\frac{\cos 2\varphi}{\mu^2 a}\right) + \frac{\pi^2}{\mu^3 a^2}\left(\frac{\cos 2\varphi}{2\mu} - \pi\,\frac{\sin 2\varphi}{\mu^2 a}\right)\right].$$

Nous avons à titre d'exemple calculé la contribution $V_{es}$ au potentiel $V_0$ en prenant $V_0 = 10$ eV et $a = 4{,}04$ Å dans le cas des liaisons fortes. Ces constantes sont celles de l'or et la théorie autocohérente, rapidement convergente, nous a donné une valeur $V_{es} \simeq 2$ V.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination des mailles des tétrahydrates des nitrates de nickel, cadmium et calcium et définition du groupe spatial pour les deux premiers.* Note (*) de MM. **Pierre Gallezot** et **Dominique Weigel**, transmise par M. Marcel Prettre.

Nous avons préparé des monocristaux des tétrahydrates des nitrates de nickel, cadmium et calcium. L'évaporation spontanée des solutions aqueuses à la température ambiante conduit à la cristallisation du tétrahydrate pour les deux derniers sels [([1]), ([2])]. Pour obtenir le nitrate tétrahydraté de nickel, nous avons dû éliminer l'eau du mélange ternaire [22 % $H_2O$, 12 % Ni $(NO_3)_2$, 66 % H $NO_3$] en plaçant la solution dans un dessicateur à anhydride phosphorique ([3]). La composition des cristaux a été vérifiée par analyse chimique de l'anion et du cation. L'existence de 2 % d'acide libre s'explique par une rétention de l'acide du mélange ternaire à la surface des cristaux. La tendance très marquée à l'hygroscopie impose une protection rapide par une gaine scellée en verre de Lindemann.

Nous avons déterminé les dimensions des mailles suivantes :

— nitrate de nickel tétrahydraté : maille monoclinique;

$$a = 5{,}31 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad b = 27{,}2 \pm 0{,}05\ \text{Å},\quad c = 10{,}46 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad \beta = 93^\circ 40' \pm 30',\quad z = 8.$$

Densité calculée : 2,25
Densité expérimentale : 2,22

— nitrate de cadmium tétrahydraté : maille orthorhombique;

$$a = 5{,}84 \pm 0{,}01\ \text{Å},\quad b = 25{,}9 \pm 0{,}1\ \text{Å},\quad c = 10{,}98 \pm 0{,}02\ \text{Å};\quad z = 8.$$

Densité calculée : 2,46
Densité expérimentale : 2,455

— nitrate de calcium tétrahydraté : maille monoclinique;

$$a = 6{,}30 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad b = 9{,}17 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad c = 14{,}46 \pm 0{,}02\ \text{Å},\quad \beta = 98^\circ \pm 30'.\quad z = 4.$$

Densité calculée : 1,90
Densité expérimentale : 1,878

Dans les deux premiers cas, les cristaux ont la forme de plaquettes très allongées : l'axe le plus court de la maille est parallèle à la direction d'allongement, l'axe le plus long étant orthogonal aux faces des plaquettes.

On remarque l'analogie très grande entre les mailles des nitrates tétrahydratés de nickel et de cadmium; une légère distorsion de la maille orthorhombique conduisant à la maille monoclinique ($\beta - 90^\circ = 3^\circ 40'$).

La condition restrictive $h + k + l = 2n + 1$ ou $4n$ confirme d'ailleurs l'existence de positions particulières. Si la maille était centrée, compte tenu des positions particulières, le groupe spatial serait F *ddd*.

L'observation au microscope de nombreuses formes de cristallisation pyramidales tend à prouver l'absence d'un centre de symétrie ([5]).

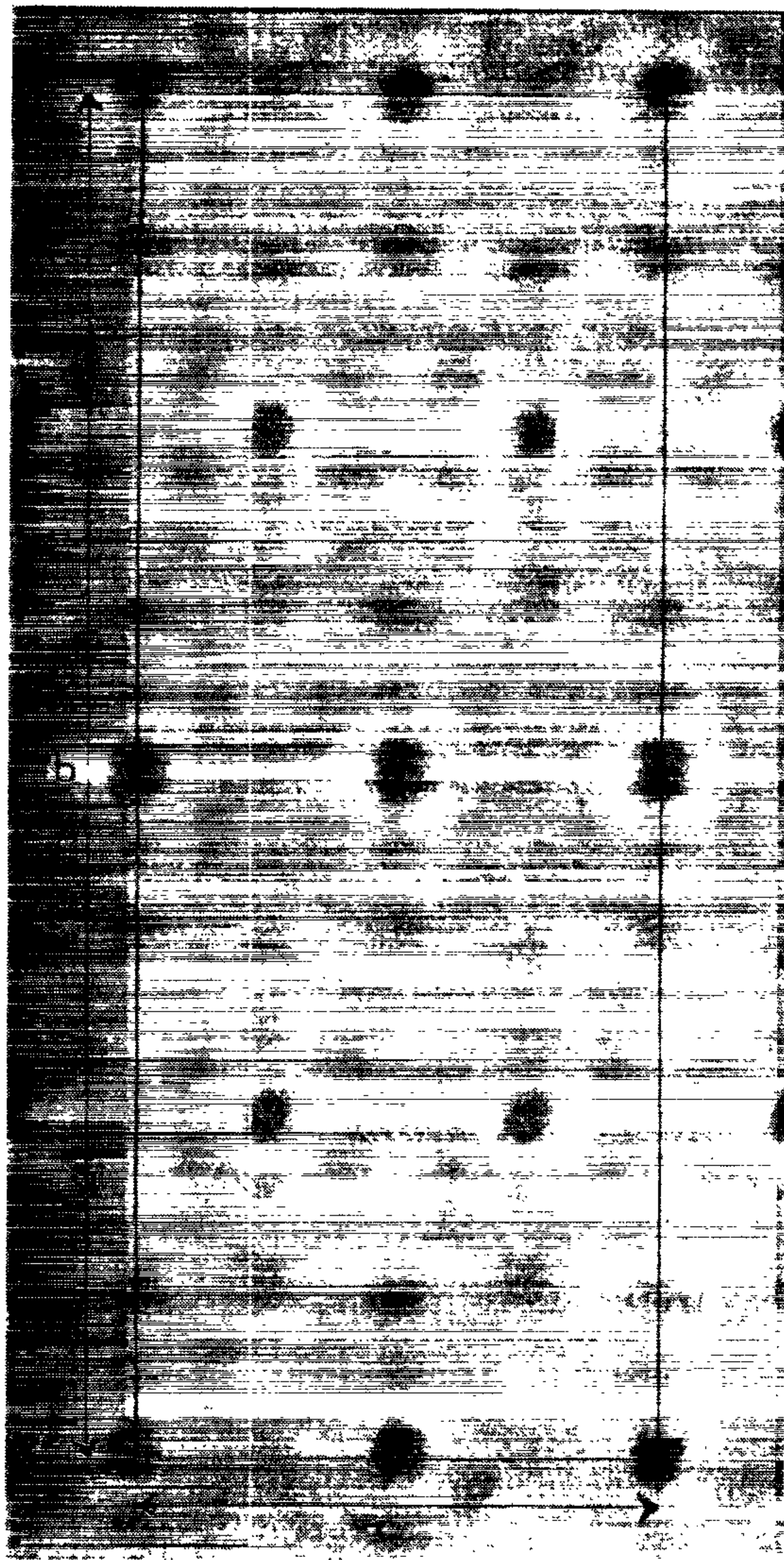



Fig. 2.

Les extinctions supplémentaires du groupe F *ddd* par rapport au groupe F *dd* 2 correspondent, dans nos diagrammes de Weissenberg, à des taches faibles. Il est donc probable que l'hémiédrie est due aux atomes légers.

Pour le nitrate de nickel tétrahydraté, le groupe spatial est P $2_1$.

La figure 2 représente la fonction de Patterson projetée sur le plan (100) : le nickel étant beaucoup plus léger que le cadmium, les vecteurs correspon-

SUPRACONDUCTIVITÉ. — *Influence du libre parcours moyen électronique sur le temps de recombinaison des quasi-particules dans un supraconducteur.* Note (*) de M. **Daniel Saint-James**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que le temps de recombinaison des quasi-particules excitées au-dessus du saut d'énergie est proportionnel au libre parcours moyen pour les faibles valeurs de celui-ci (échantillon mince ou forte concentration en impuretés). Le temps trouvé est plus court que celui obtenu dans les métaux purs.

Il existe, dans un supraconducteur à température finie, un équilibre dynamique entre les quasi-particules excitées au-dessus du saut d'énergie, se recombinant pour former des paires d'énergie inférieure au saut. Ginsberg ([1]), par une mesure d'effet tunnel dans le plomb, a pu donner une limite supérieure du temps moyen de recombinaison $\tau$ qui est de $2,2.10^{-7}$ s à $1,44^{\circ}$K. Un calcul dû à Burstein et *al.* ([2]) montre que ce temps mesuré par Ginsberg ne peut correspondre à une recombinaison accompagnée de l'émission d'un photon. Ginsberg et Schrieffer ([3]) ont calculé le temps correspondant à une recombinaison accompagnée de l'émission d'un phonon. Le résultat obtenu est du bon ordre de grandeur quoique trop faible.

Le but de la présente Note est d'étudier l'effet des impuretés (ou celui de l'épaisseur de l'échantillon).

L'hamiltonien d'interaction électron-phonon est pris sous la forme

$$(1)\qquad H_{ep}=\sum_{\vec{q},j}\int\psi^{+}(r)\,e^{i\vec{q}.\vec{r}}\psi(r)\,d_3r\,g_j(q)\left(\frac{\hbar}{2MN\omega_q^j}\right)^{\frac{1}{2}}b_q^j+\text{c. c.},$$

$\psi(r)$ est l'opérateur champ de l'électron, $b_q^j$ l'opérateur d'annihilation du phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$, de polarisation $j$ et de pulsation $\omega_q^j$. $g_j(q)=C_j q$ pour les faibles vecteurs d'onde, où $C_j$ est la constante de couplage de Bloch qu'on peut déterminer par comparaison avec la valeur de la résistivité à haute température ([3]). N est le nombre des ions, M leur masse.

Dans le domaine supraconducteur on choisit :

$$(2)\qquad \psi_{\uparrow}(r)=\sum_n\left(u_n(r)\gamma_{n\uparrow}+v_n(r)\gamma_{n\downarrow}^{+}\right);\qquad \psi_{\downarrow}(r)=\sum_n\left(u_n(r)\gamma_{n\downarrow}-v_n(r)\gamma_{n\uparrow}^{+}\right);$$

$\gamma_n$ est l'opérateur d'annihilation de la quasi-particule se trouvant dans l'état $|n\rangle$, $u_n(r)$ et $v_n(r)$ sont les fonctions propres du système d'équations couplées :

$$(3)\qquad \varepsilon u=Tu+\Delta v,\qquad \varepsilon v=-Tv+\Delta u;$$

(avec les valeurs données par ces auteurs nous ne retrouvons leur résultat qu'à un facteur $2/\pi$ près). En présence d'impuretés (ou d'effets de surface) l'impulsion n'est plus conservée. Le carré ci-dessus est analogue à une fonction d'autocorrélation des électrons. Pour les petits vecteurs d'onde, nous pouvons décrire les électrons par une loi de diffusion et

$$(7)\qquad \sum_m \left| \langle n \,|\, e^{i\vec{q}.\vec{r}} \,|\, m \rangle \right|^2 e^{\frac{i(\xi_n-\xi_m)t}{\hbar}} = e^{-\mathrm{D}q^2|t|},$$

où $\mathrm{D} = (1/3)v_\mathrm{F} l$ est le coefficient de diffusion, $v_\mathrm{F}$ la vitesse de Fermi, $l$ le libre parcours moyen. En inversant cette expression il vient

$$(8)\qquad \left| \langle n \,|\, e^{i\vec{q}.\vec{r}} \,|\, m \rangle \right|^2 = \frac{\hbar \mathrm{D} q^2}{\pi \mathrm{N}(0)\,[(\hbar \mathrm{D} q^2)^2 + (\xi_n - \xi_m)^2]},$$

N (o) est la densité d'états au niveau de Fermi. La forme de Lorentz (8) n'est valable que si $ql \ll 1$. Le taux de recombinaison devient

$$(9)\qquad \Gamma_n = \frac{1}{2\pi^2} \sum_j \frac{\mathrm{C}_j^2}{\rho_\mathrm{M} \hbar^2 \mathrm{S}_j^7} \int \frac{\hbar \mathrm{D}(\varepsilon_n + \varepsilon_m)^5}{[\hbar \mathrm{D}(\varepsilon_n + \varepsilon_m)^2]^2 + \hbar^4 \mathrm{S}_j^4 (\xi_n - \xi_m)^2} \times \left| \frac{\varepsilon_n \varepsilon_m + \Delta_n \Delta_m - \xi_n \xi_m}{2\varepsilon_n \varepsilon_m} \right| f(\varepsilon_m)\, \mathrm{F}(\omega_q^j)\, d\varepsilon_m,$$

on a posé $\omega_q^j = \mathrm{S}_j q$ où $\mathrm{S}_j$ est la vitesse du son et $\rho_\mathrm{M} = \mathrm{M}/\mathrm{V}$ la densité du métal. On a

$$\hbar \mathrm{D} q^2 = \frac{\hbar \mathrm{D}(\varepsilon_n + \varepsilon_m)^2}{\hbar^2 \mathrm{S}_j^2} \simeq 2 \frac{\mathrm{T}_0 \mathrm{T}_j}{\theta_\mathrm{D}^2} (l \times k_\mathrm{F}) \times 2\Delta,$$

$\mathrm{T}_c$ est la température critique, $\mathrm{T}_\mathrm{F}$ la température de Fermi, $\theta_\mathrm{D}$ la température de Debye. En général $\mathrm{T}_c \mathrm{T}_\mathrm{F} \theta_\mathrm{D}^{-2} \sim 1$, $l \times k_\mathrm{F} > 1$ et l'on peut négliger $(\xi_n - \xi_m)^2$ qui est de l'ordre de $4\Delta^2$, d'autant plus que $f(\varepsilon_m)$ présente un maximum aigu en $\varepsilon_m = \Delta$ d'une largeur de l'ordre de $\sqrt{\Delta \mathrm{T}}$. Il vient

$$(10)\qquad \Gamma_n \sim \sum_j \frac{3 m^* \mathrm{C}_j^2 \Delta}{\pi^2 \rho_\mathrm{M} \hbar^4 \mathrm{S}_j^3 k_\mathrm{F} l} \int f(\varepsilon_m)\, d\xi_m.$$

On constate que $\Gamma_n$ est inversement proportionnel à $l$. Avec les valeurs données par Ginsberg et Schrieffer pour le plomb à 1,44° K, on a

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = 1{,}085\, l \qquad (l \text{ en cm, } \tau \text{ en secondes}).$$

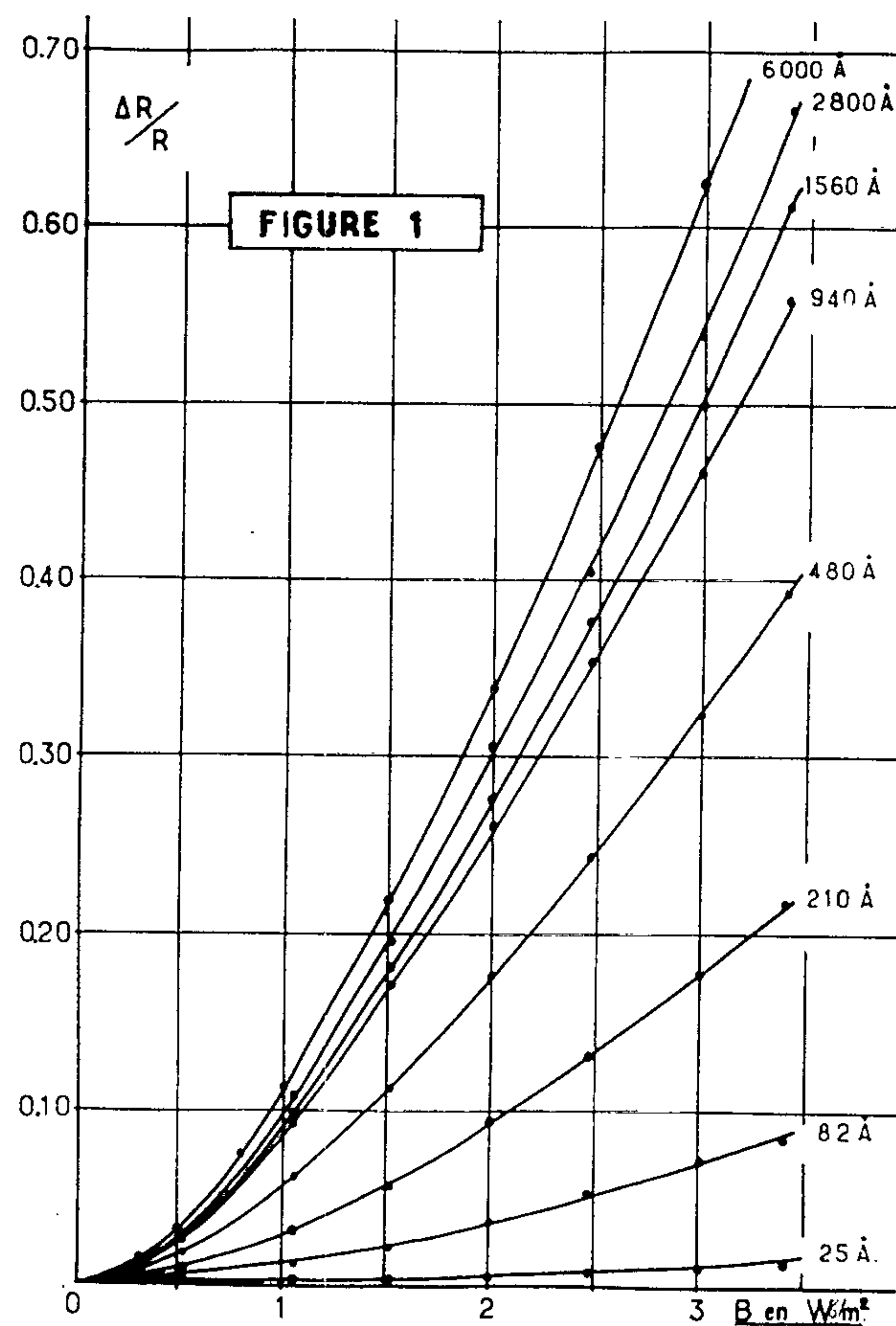
La plus petite valeur de $q$ imposée par la conservation de l'énergie est de $1{,}7.10^7$ cm et correspond à l'onde longitudinale. Il faut $l < 6.10^{-8}$ cm pour que l'approximation (8) soit valable. Le comportement de $\Gamma$ sera analogue à celui indiqué sur la figure.

$\Gamma$ croît comme attendu, avec la concentration en impuretés. On remarque, dans le résultat ci-dessus, le faible domaine de validité de la formule que nous avons établie. Un libre parcours moyen de 6 Å est très faible. Le cas

COUCHES MINCES. — *Magnétorésistance des lames minces de bismuth.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Pierre Huet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

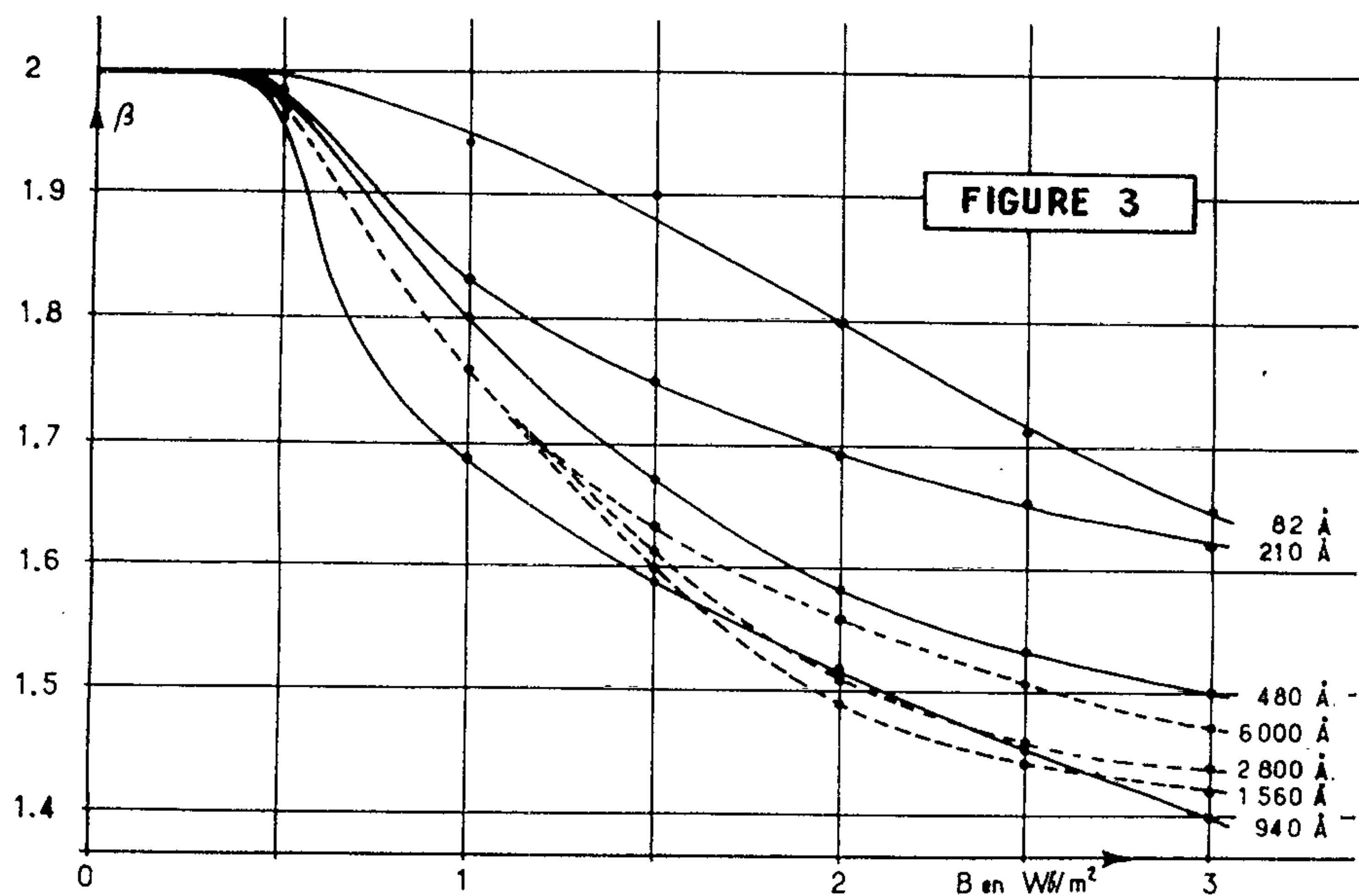
Nous avons, dans une Note précédente [1], donné les résultats concernant les évolutions thermiques de la magnétorésistance des lames minces de bismuth, recuites à une température supérieure à leur point de fusion.

Après refroidissement, à la température ambiante, la magnétorésistance devient très importante, environ 39 fois plus élevée qu'elle ne l'était avant recuit. D'autre part, la loi $\Delta R/R = \alpha B^2$ toujours valable avant recuit, cesse d'être vérifiée à partir de $B = 0{,}5\ \mathrm{Wb/m^2}$, l'exposant tendant vers l'unité lorsque B augmente, ce qui nous a conduits à représenter $\Delta R/R$ par une fonction de la forme $\alpha B^\beta$.

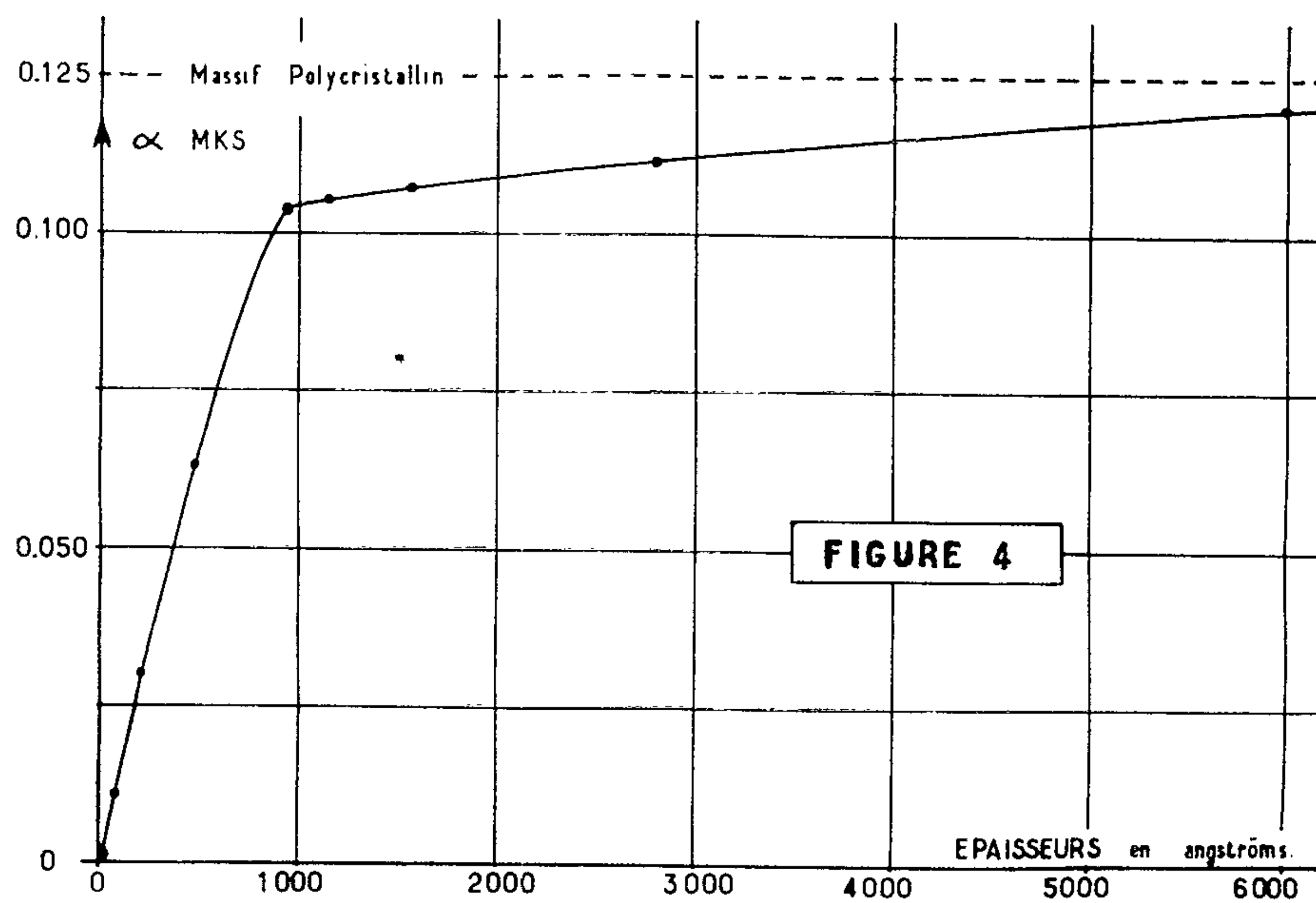



Les figures 1 et 2 traduisent l'ensemble des résultats obtenus pour les différentes épaisseurs étudiées. La figure 3 représente les variations de $\beta$ en fonction de l'induction B et pour différentes épaisseurs. Enfin, la figure 4 représente les variations du coefficient $\alpha$ en fonction de l'épaisseur; ces

— B perpendiculaire à l'axe trigonal, *i* parallèle à cet axe : $\alpha = 0{,}157$.




La valeur 0,124 M. K. S. correspondant au premier cas est en parfaite concordance avec la valeur asymptotique de la figure 4.




De plus, ce premier cas d'orientation est vraisemblablement celui correspondant à nos mesures puisque, d'après nos études aux rayons X, les couches minces de bismuth préparées par évaporation thermique présentent quel

COUCHES MINCES. — *Préparation de couches minces de* $Cu_2O$ *par synthèse en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Pierre Roesler**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note précédente (¹), nous avons indiqué les conditions générales requises pour la préparation de couches minces de $Cu_2O$ par synthèse en phase gazeuse. Nous avions par ailleurs déjà formulé des réserves (²) sur l'interprétation qu'on pouvait donner aux anomalies des constantes optiques des couches minces à l'épaisseur critique, réserves qui étaient fondées sur la nécessité d'analyser par diffraction et microscopie électronique les structures des couches de faible épaisseur (de l'ordre de 1000 Å).

Dans la présente Note, nous avons l'avantage de présenter les résultats obtenus dans la préparation de lames de $Cu_2O$ par le procédé invoqué, en même temps que des preuves et données nouvelles, apportées par la diffraction électronique.

Les couches minces de $Cu_2O$ ont été obtenues dans les conditions que nous allons préciser. Dans une enceinte préalablement vidée au taux de $7.10^{-2}$ baryes environ, nous avons introduit un mélange d'argon et d'oxygène dans les proportions suivantes : pression partielle de l'oxygène, 16,66 baryes; pression partielle de l'argon, 33,3 baryes. La pression totale régnant dans l'enceinte était par conséquent de l'ordre de 50 baryes. Les gaz étaient d'origine industrielle.

Une décharge électrique de $430\ kV.m^{-1}$ fut réalisée dans ce mélange gazeux entre la cathode en cuivre et la lame support, situées à 7 mm l'une de l'autre. Pour pouvoir analyser ensuite les produits de réaction, nous avons posé, sur la lame support — en verre dans notre expérience — deux éprouvettes témoins, l'une en carbone et l'autre en collodion, de quelques angströms d'épaisseur. Ces éprouvettes devaient nous permettre une étude ultérieure au microscope électronique. Le temps de pulvérisation était, dans les conditions précitées, de 10 mn, au bout desquelles le dépôt atteignait une épaisseur de $700 \pm 20$ Å. Nous faisons l'approximation que l'épaisseur des éprouvettes était suffisamment faible par rapport à celle de la couche déposée sur le verre pour que les textures et les structures observées puissent se correspondre dans les deux cas.

Les couches minces obtenues ont été examinées ensuite au microscope électronique, en vue de la connaissance de leur texture cristallographique. Les figures ci-après illustrent ces études.

En ce qui concerne l'édification des couches, on constate, qu'au voisinage de l'épaisseur critique, l'amorçage des structures se fait par l'intermédiaire de germes cristallins disséminés sur la surface. Ces germes sont mis en évidence sur la figure 1 (il s'agit en réalité d'un amas de germes). Ils sont entourés d'une couche cristalline très mince apparemment uniforme, mais

encore été étudiés avec soin; nous avons cependant une idée de ce qu'on pourrait en attendre en examinant la figure 3. Celui-ci a été pris sous le microscope, après fusion de la couche mince sous l'effet du bombardement électronique : la couche lacunaire (et non pas les germes) se déchire litté-

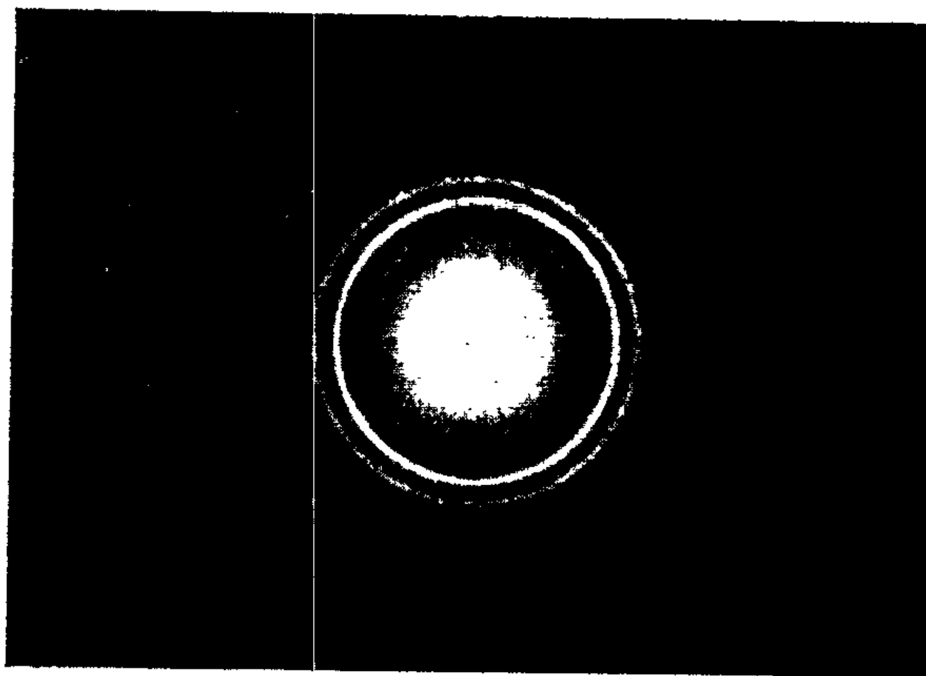


Fig. 4. — (100 kV avant fusion).

ralement en une infinité de microcristaux dont la structure interne se rapproche de près de celle du réseau parfait (*voir* cliché de diffraction, *fig.* 5). Il est donc inexact de croire qu'un simple recuit peut suffire à la recristal-

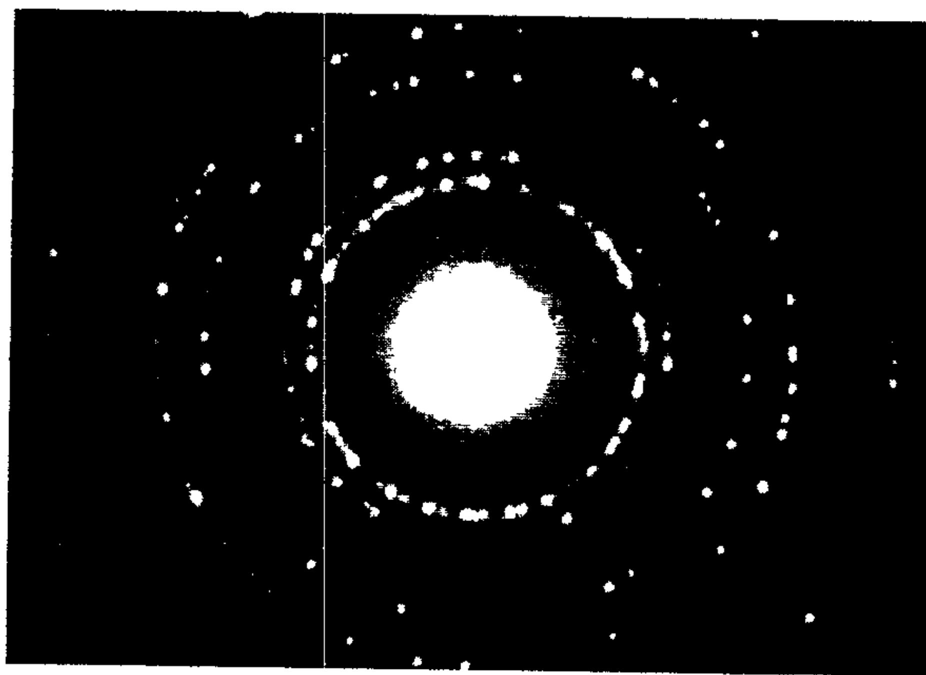


Fig. 5. — (100 kV après fusion).

lisation complète d'un édifice de couche mince. Nous pensons qu'il serait bon de faire des études poussées et approfondies des recuits en général.

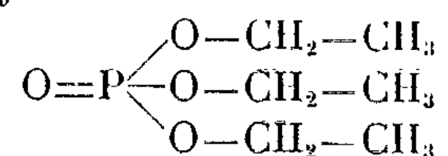
Cet examen microscopique confirme, par conséquent, les hypothèses que nous avions formulées dans des Notes précédentes [2], à savoir que les anomalies des constantes optiques, au voisinage de l'épaisseur critique, sont à attribuer au mode d'édification des couches minces. Il s'agit, en

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectres de haute résolution dans le champ magnétique terrestre.* Note (*) de MM. **Georges Béné**, **Eugène Duval**, **Alain Finaz** et **Gilbert Hochstrasser**, transmise par M. Louis Néel.

Il est bien connu que si l'on observe en champ très faible, c'est-à-dire tel que $\delta$ (déplacement chimique) $\ll$ J (constante d'interaction indirecte spin-spin), le spectre de molécules plus ou moins complexes, contenant des groupes de noyaux de même nature, non équivalents d'un groupe à l'autre, mais équivalents à l'intérieur d'un même groupe (par exemple : alcool éthylique pur $CH_3$—$CH_2$—OH) on constate que la structure observable en champ élevé disparaît complètement en champ faible, le déplacement $\delta$ devenant petit par rapport à la largeur naturelle des raies du multiplet.

Pour un système simple constitué par exemple par deux noyaux de nature différente de spins $I = 1/2$ (par exemple : $^1H$ et $^{31}P$), le rôle joué par le déplacement chimique dans le cas ci-dessus est alors joué par $\Delta\nu_0$ = différence des fréquences de Larmor $\nu_P - \nu_H$ des deux noyaux envisagés et, dans ce cas, on a, la plupart du temps, $\Delta\nu_0 \geq J_{PH}$. Même en champ faible, la structure du multiplet reste bien résolue. Il arrive même qu'elle soit plus complexe qu'en champ élevé [(1), (2)].

Nous examinons ici un cas qui est la superposition des deux cas précédents. Le phosphate d'éthyle




présente simultanément :

— des déplacements $\delta$ internes ($CH_3$—$CH_2$) et du genre $\Delta\nu_0$ ($^1H$ et $^{31}P$);

— des constantes d'interaction indirectes concernant :

des noyaux de même nature $CH_2$—$CH_3$;

des noyaux de nature différente P—$CH_2$ et P—$CH_3$.

L'étude du spectre en champ élevé montre d'abord deux « composantes », l'une au voisinage de $\nu_P$, l'autre au voisinage de $\nu_H$. Ce dernier spectre est le plus facile à observer et — dans le champ terrestre — le plus intéressant. C'est pourquoi nous fixerons notre attention sur ce spectre. Étudié par Shuler et Axtmann (3), il montre une structure de laquelle on déduit rapidement $\delta_{CH_2CH_3}$, $J_{CH_2CH_3}$ et $J_{P-CH_2}$ à $\pm$ 0,2 Hz près. Une étude plus soigneuse montre une décomposition des raies du triplet $CH_3$ de laquelle on peut déduire $J_{P-CH_3}$. Cette dernière valeur $J_{PCH_3} < 1$ Hz ne peut être déterminée avec précision.

L'étude du spectre protonique de ce même composé a été entreprise dans le champ magnétique terrestre à l'aide d'un spectromètre décrit ailleurs (4). Nous donnons ci-dessous l'allure du spectre observé.

Notons, en conclusion, que l'étude de tels spectres dans le champ magnétique terrestre permet de mesurer avec plus de précision qu'en champ élevé les constantes J d'interaction indirecte entre les noyaux.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) A. ERBEIA, *Thèse*, Paris, 1962 (sous presse).

(2) J. HENNEQUIN, *Ann. Phys.*, 6, 1961, p. 949.

(3) W. E. SHULER et R. C. AXTMANN, D P 474, Savannah River Lab. du Pont de Nemours Cy, Aiken (South Carolina).

(4) G. HOCHSTRASSER, *Helv. Phys. Acta*, 34, 1961, p. 189-239.

*(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
*Institut de Physique expérimentale,*
*Université de Genève.)*

interstitiels. Si le stade $I_A$ du fer pur correspond à la recombinaison interstitiels-lacunes, le stade $I_B$ correspondrait à la dissociation des couples inter-

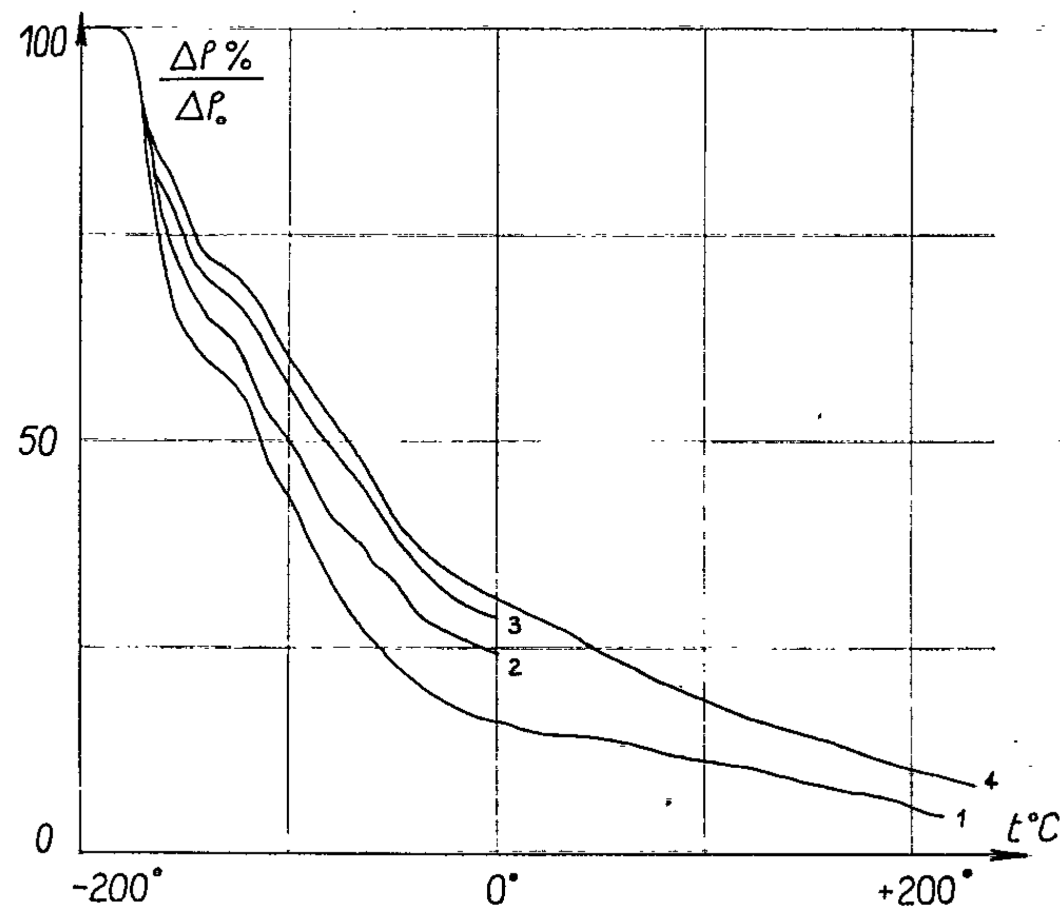



Fig. 2. — Recuit isochrone 5°-15 mn, de l'accroissement de résistivité, après irradiation à 78°K avec 8.10[17] nvt (rapides).
1, fer de fusion de zone; 2, fer dopé à 0,087 % de nickel; 3, fer dopé à 0,38 % de nickel; 4, fer dopé à 0,74 % de nickel.

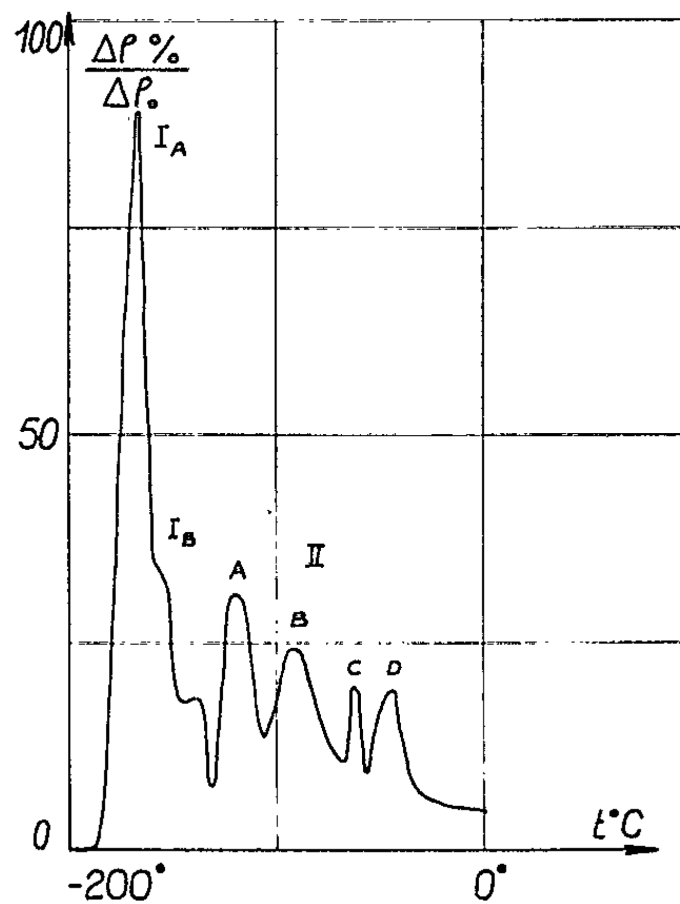



Fig. 3. — Pente de la courbe 2 (*fig.* 2).

stitiels-nickel. La comparaison de nos résultats avec des expériences de traînage magnétique [2] nous a conduits à envisager les possibilités suivantes :

Stade $II_A$ : « crowdion » (la cinétique est d'ordre 3 et il n'y a pas de traînage magnétique correspondant);

Quand la concentration en nickel devient importante la base du stade II s'élargit, car les atomes de nickel peuvent être sous forme de paires proches voisins ou seconds voisins et former des pièges de nature différente, élargissant le spectre des énergies d'activation.

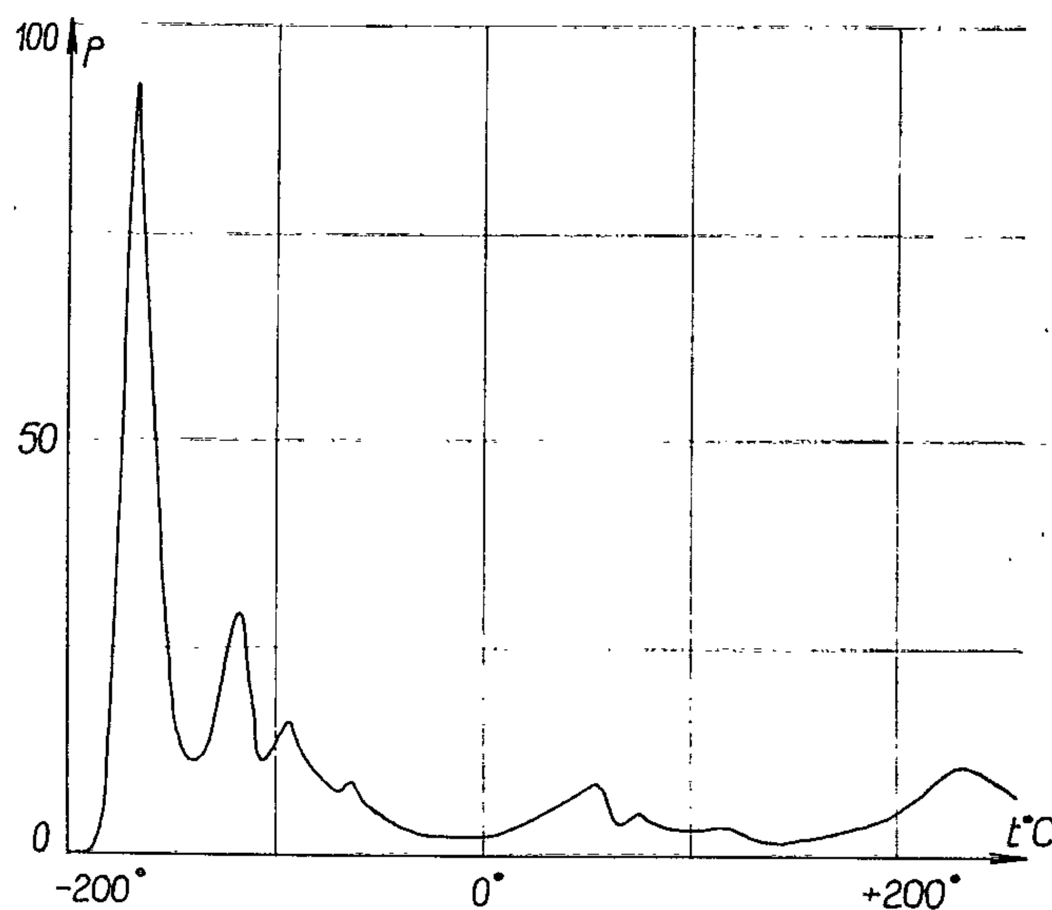



Fig. 6. — Pente de la courbe 3 (*fig.* 5).

Le modèle proposé est construit en tenant compte de la symétrie des défauts indiqués par le traînage magnétique, mais il est certainement possible de trouver d'autres modèles compatibles.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) C. Cassayre, D. Dautreppe et J. Paulevé, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 370.

(2) P. Moser et D. Dautreppe, Communication au *Colloque de la Société française de Physique*, Grenoble, 1963 (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

*a*. Un échantillon de graphite nucléaire (Péchiney) est porté sous vide à 1000°C jusqu'à ce qu'on ne constate plus de dégagement gazeux; il est chauffé ensuite par paliers en recueillant les gaz qui se dégagent à chaque température sur du tamis moléculaire « 5 A », réfrigéré dans l'azote liquide. L'analyse est faite au chromatographe. La quantité de gaz dégagée diminue fortement entre 1300 et 2 200°C, puis augmente rapidement pour cesser brusquement vers 2 400°C. Environ 1/3 du morceau de graphite s'est alors sublimé sur la paroi de l'appareil, et ce qui en reste tombe en poussière dès qu'on cherche à le retirer de son support; tous les gaz sont alors

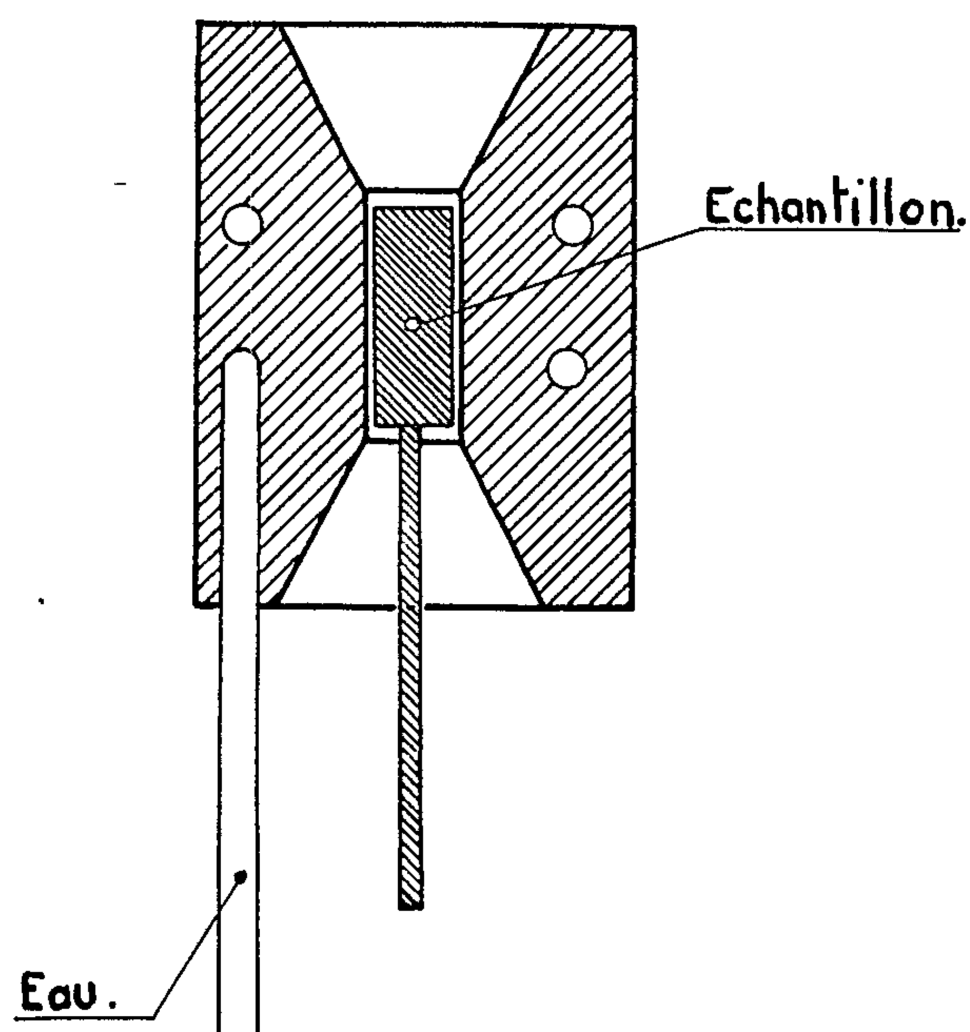



Fig. 1. — Coupe du concentreur de champ.

extraits de la masse du carbone. L'analyse montre que ceux-ci sont constitués entre 1000 et 2 400°C d'un mélange presque équimoléculaire de CO et $H_2$; en outre il s'est dégagé une importante quantité d'azote au début de l'ouverture des pores (45 % environ du mélange vers 2 000°C) (*fig.* 2).

*b*. Un échantillon du même graphite a été chauffé au préalable par induction, 2 h, au-dessus de 3 000°C à pression atmosphérique dans un creuset rempli de « carbon-black », puis soumis au même traitement. Le dégagement total de gaz est (*fig.* 3) très voisin de celui de la figure 2, mais la composition du mélange est bien différente : il n'y a presque plus d'azote, sa majeure partie est constituée de CO + $H_2$, avec une proportion d'hydrogène beaucoup plus forte que celle de CO. Toutefois vers 2 400°C on retrouve une petite quantité de gaz constituée d'une partie de CO pour une de $H_2$.

Ceci semble démontrer que :

1° les pores fermés du graphite nucléaire contiennent à température élevée des gaz de même nature que ceux qui sont adsorbés sur les pores ouverts, et qui proviennent de l'adsorption de vapeur d'eau.

2° le traitement à haute température au sein du « carbon-black » a provoqué l'ouverture de ces pores, qui se sont refermés lors du refroidissement. Le volume total de gaz dégagé par gramme de carbone est peu modifié. Toutefois une quantité importante d'oxyde de carbone a été chassée à température élevée par de l'hydrogène qui a pris sa place sur les sites ainsi libérés. Cette substitution doit être attribuée au milieu dans lequel a eu lieu le traitement thermique.

(*) Séance du 25 février 1963.

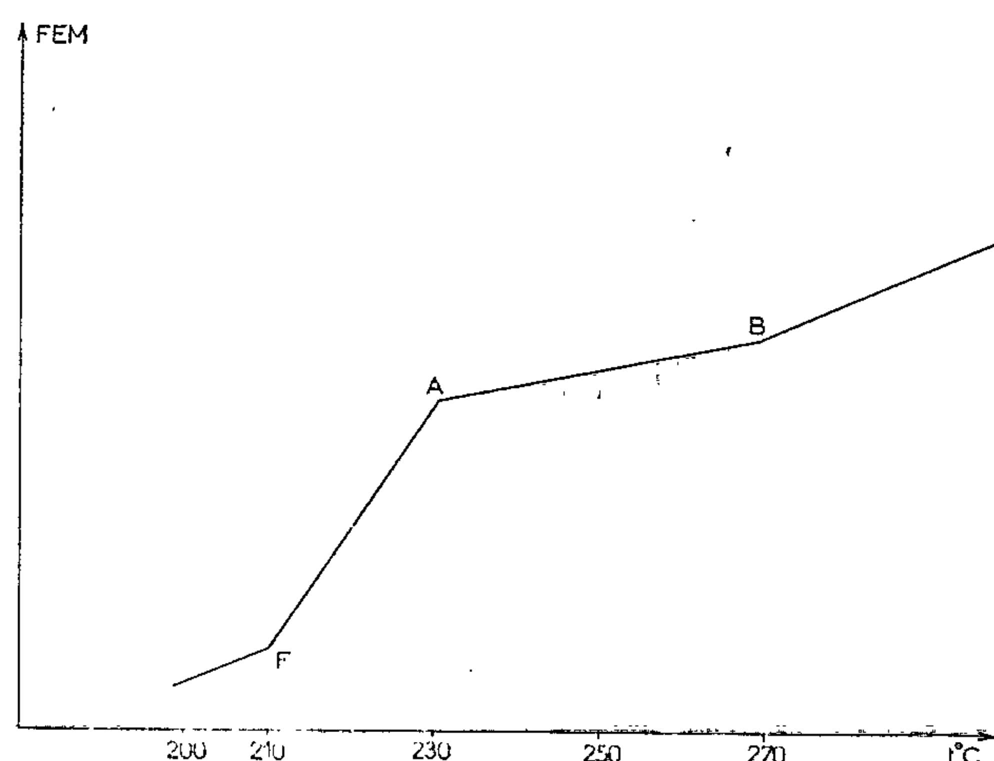
(1) F. M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY, *Proc. of the fifth Conf. on Carbon*, Pergamon Press, 1962, p. 17.

(2) F. M. LANG, P. MAGNIER et S. MAY, *Carbon*, Pergamon Press (sous presse).

(3) R. C. ASHER, *U. S./U. K. meeting*, Oak Ridge, 1960, p. 504.

(*Section de Cinétique chimique appliquée, C. E. A., Saclay.*)

Me désignant dans notre série de mesures l'argent, X, un halogène Cl, Br, I. Dans le domaine de température étudié 180-300°C, MeX reste à l'état solide, $AgNO_3$ est solide puis liquide ($t_f = 208$-$212$°C). L'étude envisagée permettra d'étudier le comportement de $AgNO_3$ par rapport aux halogénures d'argent. Nous mesurons la force électromotrice de cette pile en fonction de la température. L'allure des courbes $E = f(t)$ est représentée par la figure 1. Les courbes obtenues à température croissante et décroissante sont superposables si l'on évite les phénomènes de diffusion. L'ordre de grandeur des forces électromotrices observées varie selon la nature de X, mais quel que soit ce dernier, l'allure des courbes est identique; le phénomène observé apparaîtrait donc bien spécifique du nitrate. Les variations du coefficient de température mettent en évidence pour chaque




courbe trois points particuliers : F correspondant au point de fusion de $AgNO_3$, A et B à des températures $t_A = 230 \pm 5$°C, $t_B = 270 \pm 5$°C. Nous avons calculé pour les transitions en A et B une valeur moyenne de la variation d'entropie et nous avons obtenu 1,6 cal.mole$^{-1}$.degré$^{-1}$ pour A et 0,5 cal.mole$^{-1}$.degré$^{-1}$ pour B. Les essais effectués jusqu'à maintenant ne permettent pas de déduire une valeur moyenne significative pour F.

Dans le but d'interpréter les anomalies précédentes, nous avons envisagé les hypothèses formulées par Janz [10] et Kleppa [11] qui supposent la mise en rotation d'entités ioniques dans l'état liquide pour expliquer en particulier les écarts observés à la fusion pour des sels d'un même type, isomorphes d'une même structure. La transition observée en A correspond à une variation d'entropie de signe contraire à celles qui se produisent en F et B. Cette transition pourrait correspondre à une évolution structurale du pseudo-réseau liquide vers un système possédant un nombre supérieur d'éléments de symétrie.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du temps et de la quantité d'électricité nécessaires pour faire apparaître l'effet d'anode dans des solutions d'oxydes et de carbonates dans la cryolithe fondue à 1025°C.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Romain Jacoud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On détermine pour un courant d'électrolyse de 10 A, les t. n. e. a. (temps nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode) et q. n. e. a. (quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode) de solutions cryolithiques d'alumine, de glucine, de magnésie et de chaux, de concentrations variables. La droite obtenue donnant la q. n. e. a. en fonction de la concentration du bain en oxygène permet de déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. L'étude des solutions cryolithiques des carbonates de calcium et de baryum montre que ces solutions se comportent comme des solutions des oxydes correspondants, CaO et BaO.

Les notions de « temps nécessaire pour provoquer l'effet d'anode » (t. n. e. a.) et de « quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode » (q. n. e. a.) ont été définies précédemment [(1), (2), (3)]. Les conditions expérimentales restent les mêmes que celles déjà décrites, sauf que l'intensité du courant d'électrolyse dans la solution cryolithique étudiée est maintenue constante au moyen d'une alimentation stabilisée en courant continu, fonctionnant de 0 à 15 A sous des tensions variant de 0 à 30 V, « fournie par les Établissements P. Fontaine ». L'emploi de cette alimentation permet une détermination plus rigoureuse des t. n. e. a. et q. n. e. a. On étudie ainsi pour une intensité du courant d'électrolyse de 10 A et à 1025°C les t. n. e. a. et q. n. e. a. de solutions cryolithiques de divers oxydes et pour diverses concentrations. Les solutions sont préparées à partir de 160 g de cryolithe.

Pour la cryolithe pure fondue (il s'agit toujours de cryolithe naturelle du Groenland), le t. n. e. a. est de 12 mn, ce qui correspond à une q. n. e. a. de 120 A-mn (1 A-mn = 60 Cb). Nous avons d'abord étudié les solutions cryolithiques d'alumine : en portant en abscisses les concentrations des différents bains en oxygène moléculaire et en ordonnées les t. n. e. a. ou q. n. e. a., nous obtenons, pour des concentrations initiales variant de 0 à 10 mol d'oxygène pour 100 mol de cryolithe, une droite coupant l'axe des ordonnées au point correspondant aux t. n. e. a. et q. n. e. a. de la cryolithe pure. Cette droite est légèrement différente de celle déjà obtenue (3), mais les conditions expérimentales sont aussi légèrement différentes.

La droite obtenue nous permet de déterminer le rendement faradique de l'électrolyse : on voit sur la figure que pour séparer 10 mol d'oxygène (pour 100 mol de cryolithe), ce qui correspond ici à 0,0762 mol d'oxygène dans le bain, il faut faire passer 712 A-mn, alors que théoriquement, il faut seulement 490 A-mn. Le rendement faradique n'est donc ici que de 0,69 environ, ce qui est loin des rendements de 0,85 à 0,90 obtenus couramment dans les cuves industrielles (4). Ce faible rendement confirme l'hypothèse

ponible pour l'électrolyse ultérieure, on peut tracer les courbes obtenues sur le même diagramme que pour l'alumine : aux erreurs d'expérience près, les droites obtenues coïncident avec celle obtenue pour l'alumine. Ceci confirme les résultats obtenus sur ces solutions par cryoscopie ([5]) ou par la méthode des tensions de décomposition ([6]).

L'étude des solutions cryolithiques de carbonate de calcium nous a montré que les points expérimentaux sont alignés sur la même droite que l'alumine à condition de prendre pour concentration en oxygène celle correspondant à l'oxyde contenu dans le carbonate. De même, le carbonate de baryum donne des points expérimentaux sur la même droite à condition de prendre pour concentration en oxygène celle correspondant à l'oxyde BaO contenu dans le carbonate $CO_3Ba$. Ces résultats justifient l'étude faite sur les tensions de décomposition de carbonates d'alcalino-terreux ([6]) et montrent aussi que ces carbonates sont sans doute décomposés avant dissolution dans la cryolithe, de sorte qu'on n'a plus affaire qu'à des solutions d'oxydes.

(*) Séance du 4 mars 1963.
([1]) P. Mergault et A. Ahmadi, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.
([2]) P. Mergault et A. Ahmadi, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 483.
([3]) A. Ahmadi, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1962.
([4]) A. I. Beliaev, *Métallurgie des métaux légers* (*Metalurgisdat*, 5e éd., Moscou, 1962).
([5]) M. Rolin, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1951.
([6]) P. Mergault, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

Les résultats précédents ont été obtenus avec des échantillons ayant une teneur en carbone suffisante pour qu'aussitôt après trempe on ait

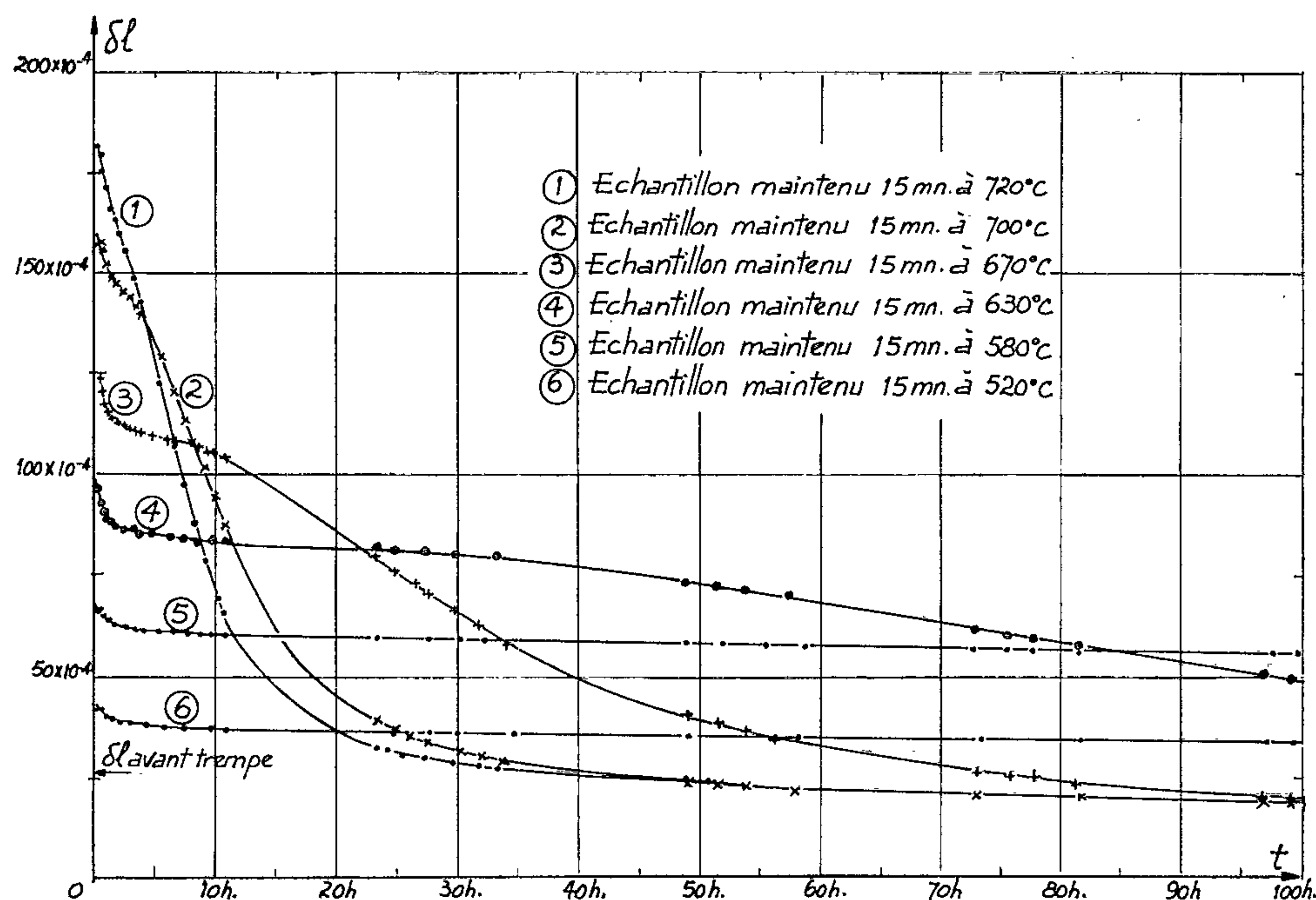



Fig. 1. — Évolution du frottement intérieur après trempe.

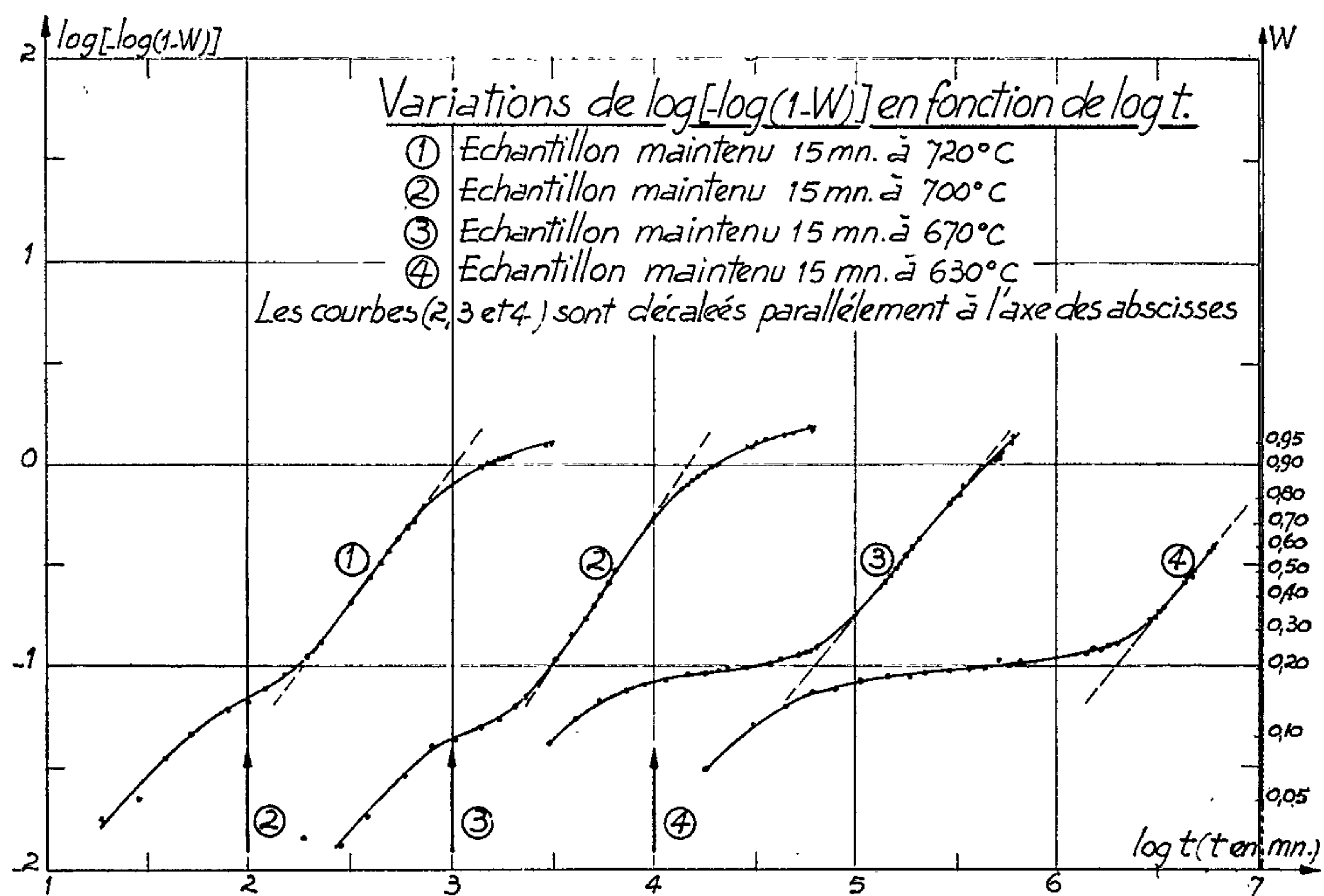



Fig. 2. — Étude des courbes de précipitation après trempe.

toujours du carbone à l'état dissous et à l'état précipité. Les courbes $\delta_l = f(t)$, $W = f(t)$ et $\log[-\log(1 - W)] = f(\log t)$ ainsi déterminées

des germes et des précipités nécessite alors une diffusion du carbone à plus grande distance, ce qui expliquerait le ralentissement très important du vieillissement que l'on a observé.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J.-P. Villain, J. de Fouquet et R. Jacquesson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 942.

(2) C. A. Wert, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 943.

(*Laboratoire de Métallurgie physique, Poitiers, Vienne.*)

Afin de rechercher une influence spécifique éventuelle des défauts nous avons effectué plusieurs expériences sur du cuivre de haute pureté (99,999 % provenant de l'American Smelting and Refining Company) ayant subi un traitement susceptible de provoquer la polygonisation du métal. A cet effet les échantillons subissaient un écrouissage léger suivi d'un polissage électrolytique de la surface, puis étaient portés sous hydrogène à 700°C pendant plusieurs heures. L'oxydation avait lieu dans des conditions expérimentales qui favorisent l'apparition des germes en début de croissance, c'est-à-dire dans la zone de transition comprise entre les domaines II et III.

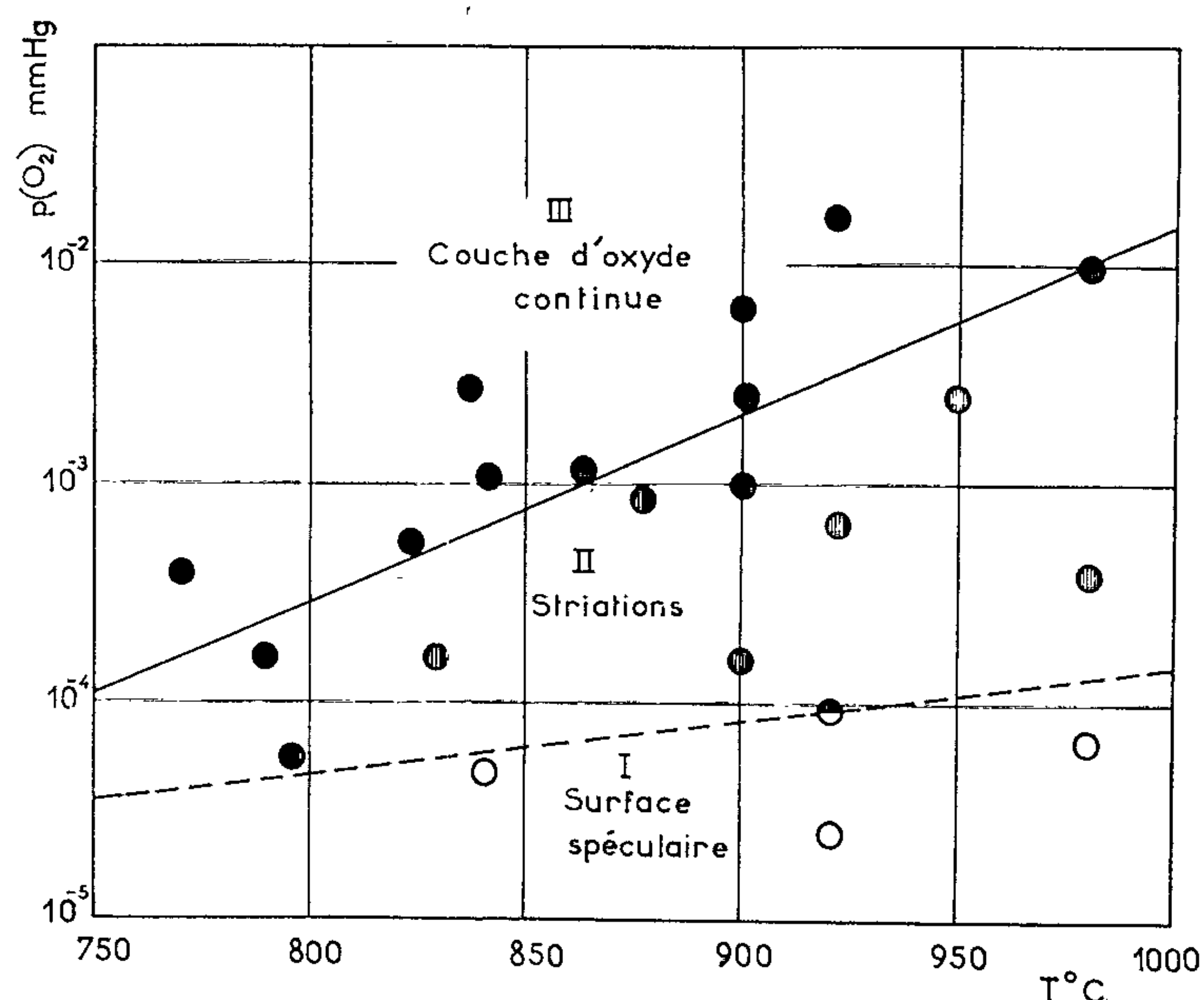



Fig. 1. — Phénomène d'interaction entre l'oxygène et le cuivre aux températures élevées.

L'influence de la structure polygonisée sur la répartition des noyaux d'oxyde se manifeste aux températures comprises entre 830 et 870°C et sous une pression d'oxygène de $10^{-3}$ mm de mercure (*fig.* 2 et 3) (les grandes collines de la surface sont des défauts de polissage électrolytique). L'effet qui nous intéresse plus particulièrement est la répartition des germes d'oxyde (en noir) sur des parois de dislocations. La densité des germes est de l'ordre de $4 \cdot 10^7$ par centimètre carré. On remarque que la dimension des germes est identique sur un même cristal, mais légèrement différente d'un cristal à l'autre, que leur forme est circulaire, et en outre que la surface au voisinage des sous-joints est fortement rugueuse par suite de la présence de striations résultant de l'attaque thermique. Cet effet se voit clairement sur la figure 2 et semble général puisqu'il a déjà été signalé dans le cas de la sulfuration du cuivre.

au voisinage des dislocations, se trouvent dissociées. On peut donc considérer que les dislocations sont pratiquement exemptes d'impuretés et que leur plus grande réactivité à l'égard de l'oxygène est due à l'énergie supplémentaire introduite par la déformation du réseau métallique imposée par leur présence. Dans la plupart des réactions oxydantes effectuées sous des pressions d'oxygène plus élevées ou à des températures plus basses, le degré de sursaturation devient très important : chaque point de la surface a une affinité très appréciable pour l'oxygène et la nucléation paraît homogène, masquant ainsi l'activité spécifique des dislocations.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. BÉNARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 61.
(2) J. BÉNARD, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 272.
(3) F. W. YOUNG, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 117.
(4) J. OUDAR et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2191.
(5) N. CABRERA, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 675.
(6) E. D. HONDROS, *Thèse*, Paris, 1962.
(7) F. W. YOUNG, *A.I.M.E. Symposium on direct observations of imperfections in crystals*, Saint-Louis, Ma., février 1961.

(*Laboratoire de Chimie appliquée*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction du chloral avec les polyisoprènes-1.4-cis.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, René Pautrat** et **Roland Chéritat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyisoprènes-1.4-cis sont constitués par des motifs méthyl-2, butène-2 dont les doubles liaisons doivent être favorables à l'addition de réactifs très électrophiles, tels certains carbonyles aldéhydiques [(1), (2)]. Le chloral correspond bien à ce type et sa combinaison ionique avec diverses oléfines simples a été décrite (3). Il nous a paru intéressant d'essayer de transposer ces résultats aux macromolécules polyisopréniques (naturelles ou synthétiques), les processus ioniques provoquant généralement moins d'altérations de la chaîne (scissions, réticulations) que les réactions radicalaires. De plus, la formation de radicaux étant évitée, la fixation du chloral par le carbone porteur d'halogène (reste $.CCl_2—CHO$) qui aurait pu être envisagée (4) est alors peu probable.

Le réactif utilisé est le chloral pur anhydre. La solution à 2 % de polyisoprène-1.4-cis (naturel) dans le cyclohexane ou la décaline (exempte de peroxyde) est chauffée sous azote pur avec le réactif et en présence d'un catalyseur tel que $AlCl_3$ ou $BF_3$, à raison de 1 à 3 % par rapport au polyisoprène. La substance macromoléculaire obtenue est soumise à un fractionnement par le couple chloroforme-méthanol. Après purification et désolvatation de la fraction principale, la composition élémentaire est déterminée et le taux de fixation $n$ calculé d'après la teneur en chlore. Le tableau I rapporte quelques-uns des résultats obtenus en utilisant $AlCl_3$ ou $BF_3$.

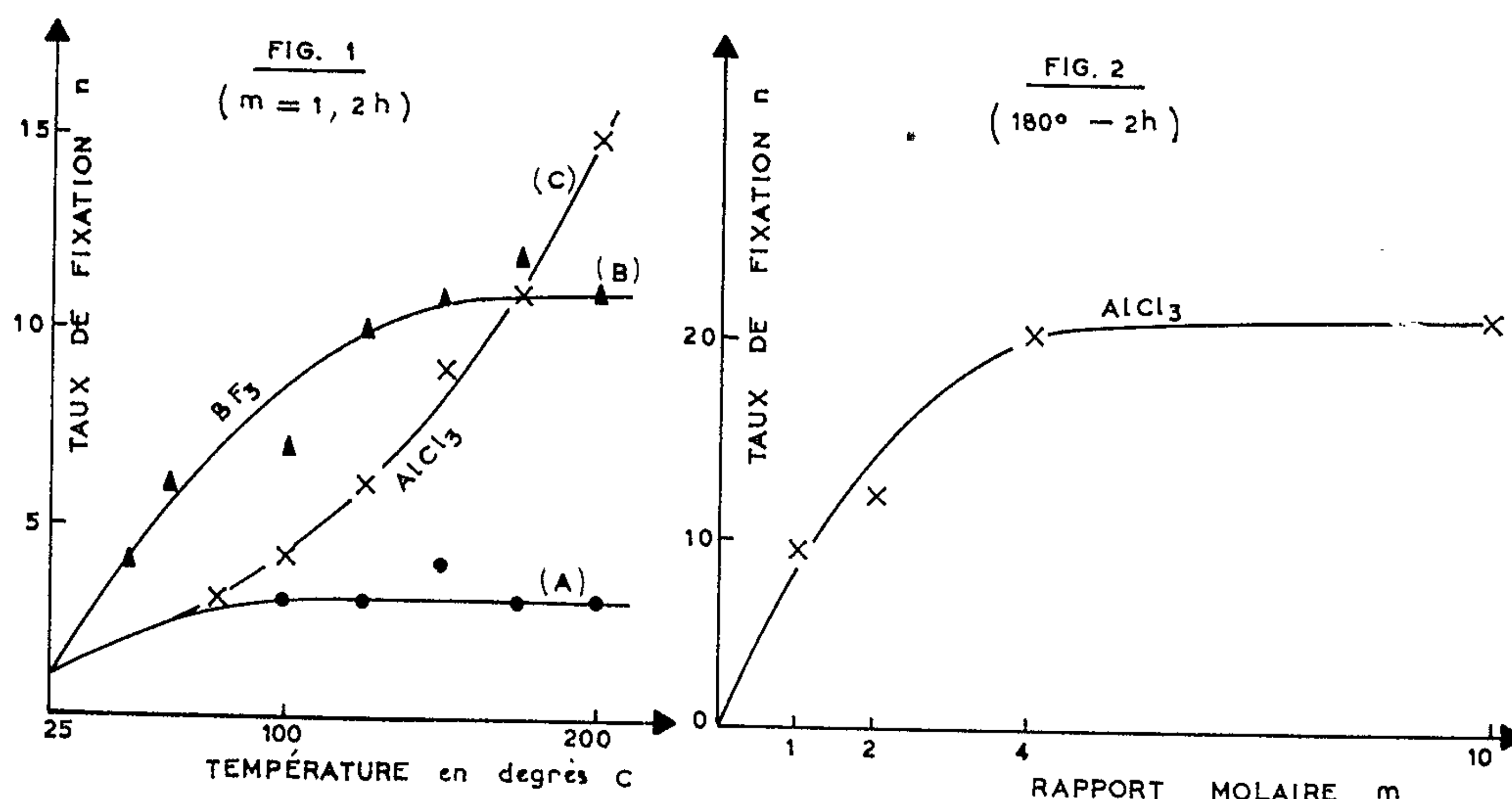
TABLEAU I.

| | Polyisoprène (témoin). Solution à 2 % (cyclohexane). | | Polyisoprène-Chloral. Solution à 2 % (cyclohexane). | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Catalyseur..... | | — | $AlCl_3$ (3 %). | $BF_3$ (3 %). | $BF_3$ (3 %). |
| Conditions..... | | 180°-2 h. | 180°-2 h. | 65°-5 h. | 180°-2 h. |
| $m$ (**)......... | | — | 1 | 1 | 2 |
| | Théorie. | Trouvé. | Trouvé. | Trouvé. | Trouvé. |
| C %........ | 88,23 | 87,25 | 71,62 | 79,07 | 56,61 |
| H %........ | 11,77 | 11,35 | 9,80 | 10,73 | 9,21 |
| O %........ | – | 0,85 (*) | 3,30 | 1,88 | 5,40 |
| Cl %........ | – | – | 14,5 | 8,1 | 18,5 |
| $n$ (***)....... | – | – | 10,4 | 6,1 | 14,6 |

(*) Oxygène (combiné au polyisoprène) résultant de l'oxydation antérieure.
(**) $m$ = rapport molaire : chloral/unité isoprénique, avant réaction.
(***) $n$ = nombre de molécules de chloral fixées, en moyenne, sur une fraction de chaîne de 100 unité $C_5H_8$.

En l'absence de catalyseur (*fig.* 1, A) le taux de fixation reste faible : $n = 4$, et par suite la nature de la réaction paraît incertaine. En présence de $AlCl_3$ ou de $BF_3$, $n$ croît rapidement en fonction de la température et

du rapport molaire des réactifs en présence, comme le montrent les courbes B et C des figures 1 et 2. Le taux de fixation le plus élevé qui ait été obtenu dans ces expériences est $n = 22$. La figure 2 met en évidence cette limite qui intervient au-delà du rapport molaire $m = 4$, en présence de $AlCl_3$ (3 %).




Le tableau II montre bien l'activité particulière de $AlCl_3$ qui, parmi les catalyseurs essayés se révèle aussi efficace que $BF_3$ sans conduire à un degré de réticulation notable de la substance macromoléculaire.

TABLEAU II.

| Catalyseurs (3 %). | *n*. | Gel %. |
|---|---|---|
| $AlCl_3$ ....... | 11 | 8 |
| $BF_3$ ......... | 11,5 | 17 |
| $FeCl_3$ ....... | 4 | 15 |
| $SbCl_3$ ....... | 3 | 12 |
| $ZnCl_2$ ....... | 1,5 | 25 |
| $HgCl_2$ ....... | 0 | 48 |

TABLEAU III.

| Catalyseur (3 %). | Accepteurs de radicaux (3 %). | *n*. |
|---|---|---|
| $AlCl_3$ | (Témoin) ............. | 11 |
| » | Thiophénol ........... | 9 |
| » | *p*-benzoquinone ........ | 12 |
| » | Nitrobenzène .......... | 14 |
| » | Diéthyldithiocarbamate de sodium ........... | 11 |

Pour confirmer que la combinaison s'effectue par un mécanisme ionique, il convenait de vérifier que des accepteurs de radicaux ne changent pas sensiblement le cours de la réaction, ce que montre le tableau III. Par ailleurs, des essais ont été effectués en présence de générateurs de radicaux (peroxydes, azoïques, disulfures, etc.) sous irradiation ultraviolette et en l'absence de $AlCl_3$, ils n'ont pas permis de constater le déclenchement d'un processus radicalaire.

La réaction peut donc être considérée comme étant très probablement de nature ionique, ce qui implique alors la possibilité d'une cyclisation partielle du squelette hydrocarboné, question qui sera évoquée dans une prochaine publication.

La réaction du chloral sur les polyisoprènes a encore été obtenue en l'absence de solvant, par chauffage dans une bombe (180°-30 mn) d'un mélange des deux réactifs. Le taux de fixation, calculé d'après Cl % = 8,7, est alors de $n = 5,5$. Tout ce qui précède a été vérifié sur des polyisoprènes de synthèse (à structure essentiellement 1.4-cis). A condition de procéder à une purification soignée de la matière première macromoléculaire, la réaction a lieu normalement.

D'autres polyènes ont montré une certaine réactivité vis-à-vis du chloral : le copolymère isobutène (96,5 %)-isoprène (3,5 %) classique réagit par plus de la moitié de ses doubles liaisons isopréniques, tandis que le polybutadiène-1.4-cis, dont la structure oléfinique serait assez peu favorable aux combinaisons ioniques, donne seulement un taux de fixation de $n = 1,5$.

Ces derniers résultats sont en accord avec les prévisions établies en se basant sur l'examen des structures des doubles liaisons carbone-carbone des polyènes envisagés.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) F. KIRCHHOF, *Chem. Zeitung*, 47, 1923, p. 513.
(2) C. PINAZZI et R. PAUTRAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1997.
(3) J. COLONGE et A. PERROT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 204.
(4) M. VILKAS, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1958.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Institut Français du Caoutchouc, Paris.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mécanismes de formation de centres de cristallisation dans une solution sursaturée de* $KNO_3$. *Nucléation par brisure de cristaux.* Note (*) de MM. **Pierre Devrainne** et **Joseph Heubel**, présentée par M. Louis Hackspill.

La formation de nouveaux centres de cristallisation par ensemencement de solutions sursaturées de $KNO_3$ est due au moins à deux causes : détachement de cristallites après croissance, nucléation par charges électrostatiques, en particulier lors de la brisure de cristaux.

Lorsqu'on ensemence une solution sursaturée de $KNO_3$ agitée, on observe généralement, en plus de la croissance des germes introduits, une multiplication importante des centres de cristallisation.

Nous avons mis en évidence [1] l'existence d'une dimension critique des cristaux parents agités avec la solution, puis étudié [2] deux paramètres principaux qui régissent le phénomène : sursaturation et nombre de cristaux, à vitesse d'agitation constante : 950 t/mn.

La cause profonde de la formation de nouveaux centres de cristallisation après ensemencement est restée cependant inexpliquée.

En réalité, il semble que cette « nucléation » ait des causes multiples qui sont au moins au nombre de deux : détachement de cristallites et nucléation électrostatique. Le détachement peut être dû lui-même à une croissance dendritique (cristal séché immergé) ou a des chocs (cristal formé en solution ou lavé).

Un nombre $N_1$ de cristaux de $KNO_3$ introduits dans une solution sursaturée produit un nombre $N_2$ de centres nouveaux, qui n'est que statistiquement proportionnel à $N_1$. Avec $N_1$ faible (1-8) $N_2$ n'est ni proportionnel à $N_1$ ni à la surface d'ensemencement correspondante évaluée d'après photo. $N_2$ semble donc dépendre essentiellement de l'état de surface, donc de l'histoire — en particulier de l'obtention — des $N_1$ germes. Ceux-ci, issus de solutions ont été séchés, et l'évaporation locale d'eau mère crée certainement des irrégularités de surface, qui par la suite donnent lieu à des croissances dendritiques suivies de détachements de particules. Cette hypothèse est confirmée par le fait suivant :

Un cristal formé dans une solution, extrait de son milieu et replongé en solution sursaturée forme des dendrites. S'il est remis en solution sous-saturée, les dendrites et une partie du cristal se dissolvent. En sursaturant rapidement, le cristal, maintenu sur un support en solution agitée croît sans former ni dendrites ni nucléides. Nous sommes arrivés ainsi à obtenir un monocristal géant par rapport aux dimensions habituelles : longueur 13 mm contre 2 à 3, maximum en solution agitée. Détaché de son support et soumis lui-même à l'agitation, il forme aussitôt de nouveaux centres. Par quel mécanisme ? Là encore le détachement — par chocs

cette fois-ci — est en partie responsable du phénomène. L'expérience suivante le montre : Une solution de $KNO_3$ est additionnée de cristaux de calcite (200 mg) recueillis entre les tamis 40 et 60 (ouverture : 0,28 à 0,45 mm). On sous-sature, agite la solution 12 h plusieurs fois si nécessaire jusqu'à ce qu'on n'observe plus de cristallisation pendant 2 h d'agitation après avoir sursaturé de 0°,4. On sous-sature à nouveau, introduit un cristal $KNO_3$ de façon à dissoudre les aspérités superficielles et sursature rapidement. Par agitation à 950 t/mn la calcite est projetée sur le

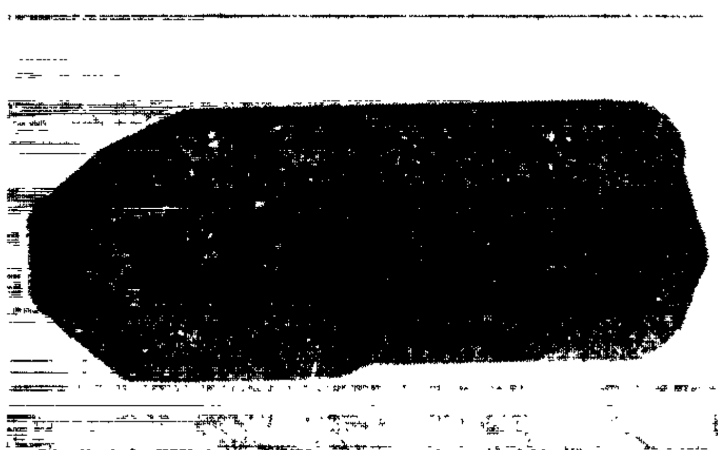


Fig. 1.

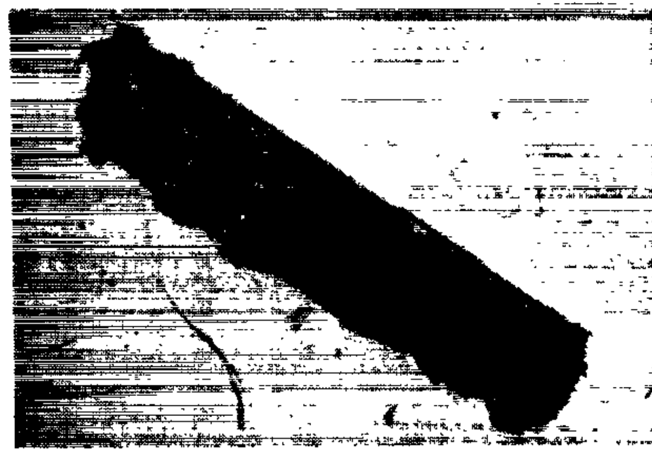


Fig. 2.

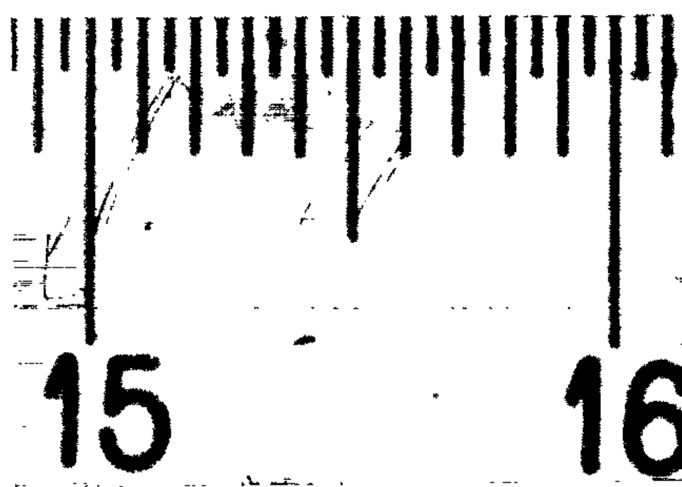



Fig. 3.

cristal de nitrate. De nouveaux centres apparaissent en quelques minutes (courbe d'élévation thermique). Le cristal parent photographié en fin d'essai montre une surface très irrégulière du côté soumis aux impacts de calcite (*fig.* 2) et les cristallites adhérents sont très friables. La figure 1 représente un cristal grossi dans les mêmes conditions sans calcite. L'échelle est sur la figure 3 (1 cm entre deux grandes divisions).

Ce mécanisme n'est pas le seul. L'apparition de charges locales en constitue un autre.

De fait, une tige de verre frottée provoque la nucléation. L'étude quantitative du phénomène est difficile. La difficulté réside dans la mesure précise des charges introduites. Cependant le phénomène existe, attesté d'ailleurs par d'autres travaux [(3)-(5)].

Une autre cause, ayant probablement la même origine électrostatique est certaine : la brisure de cristaux en solution sursaturée provoque la nucléation. Nous avons ainsi cassé en solution de fins cristaux non homoioniques insolubles ou peu solubles : calcite, stibine; gypse et soufre. Le gypse, légèrement soluble n'altère pas le phénomène.

Les cristaux, maintenus dans un support en matière plastique sur tige de verre sont placés dans la solution. On sous-sature une douzaine d'heures, puis on établit une sursaturation de 0°,4 et agite une douzaine d'heures pour s'assurer que rien ne précipite. On sous-sature puis sursature une nouvelle fois; on touche alors les pales de l'agitateur avec le cristal qui se brise. L'enregistrement de l'effet thermique montre que la cristallisation débute instantanément. Elle est confirmée par l'observation visuelle dès que les cristaux sont assez gros (15-20 mn). L'expérience montre que cet effet ne se limite pas aux cristaux ioniques comme on pourrait l'attendre. Le nombre $N_2$ de nucléides engendrés semble à première vue proportionnel à la surface de la cassure sans que ce soit certain.

La contre-épreuve est faite avec un solide amorphe. Une fine tige de verre cassée en solution dans les mêmes conditions n'engendre pas de cristallisation. La solution reste sursaturée pendant une douzaine d'heures, temps de l'observation.

Nous pensons pouvoir attribuer ce type de nucléation à l'apparition de charges locales sur la cassure. Il faut tenir compte de cette possibilité dans le cas d'une solution ensemencée, les cristaux d'ensemencement ayant tendance à donner des croissances dendritiques friables dans le cas du nitrate de potassium.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. HEUBEL et P. DEVRAINNE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1158.
(2) P. DEVRAINNE et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 290.
(3) CHESNOKOV, *Belorus. Politekh. Inst. im I. V. Stalina Sbornik Nauch. Trudov*, 60, 1958, p. 98-105 d'après C. A. 56-11006 *a*.
(4) CHESNOKOV, *Khim. Tekhnol. Fab.*, 55, 1956, p. 136-145 d'après C. A. 54-2908 *i*.
(5) A. V. SHIBNIKOV et V. F. PARVOV, *Kristallografiya*, 6, 1961, p. 443-450.

(*Faculté des Sciences de Lille, Laboratoire de Chimie minérale,* 103, *rue B.-Delespaul, Lille.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Dérivés di β-picolinés de l'iridium.* Note (*) de M$^{lle}$ **Fernande Larèze**, présentée par M. Marcel Delépine.

Réaction de la β-picoline en milieu aqueux sur $K_3[IrCl_6]$ ou $K_2[Ir(H_2O)Cl_5]$, donnant les di β-picolino-tétrachloroiridates (III) de β-picolinium, cis et trans, dont une série des sels analogues [K, Na, $NH_4$, Rb, Cs, Tl (I), Ag] a été préparée, ainsi que l'acide trans H [Ir β-$Pic_2$ $Cl_4$]. Hydrolyse par irradiation des deux K [Ir β-$Pic_2$ $Cl_4$] en solution aqueuse conduisant à Ir ($H_2O$) β-$Pic_2$ $Cl_3$, cis et trans. Oxydation des deux sels de potassium en Ir β-$Pic_2$ $Cl_4$.

Dans des Mémoires antérieurs, M. Delépine [1] a étudié en détail l'action de la pyridine sur les hexachloroiridates alcalins en solution aqueuse. Il se forme d'abord, à 100°, en 1 mn, un complexe monopyridiné, $M_2[IrPyCl_5]$, puis, au bout de 1 h, en présence de chlorhydrate de pyridine, il se forme les sels dipyridinés, M [Ir $Py_2$ $Cl_4$], cis et trans. Si l'on prolonge le chauffage (50 à 100 h), on aboutit au complexe tripyridiné, Ir $Py_3$ $Cl_3$ [2].

M. Guillot [3] a montré que l'α-picoline est moins réactive que la pyridine; en particulier, il n'a pas réussi à isoler les dérivés di α-picolinés. Des trois picolines, l'isomère β réagit d'une manière plus nette avec les iridodisulfates [4]. Pour cette raison, j'ai commencé une étude de l'action de cette base sur les chlorosels de l'iridium. Les premiers résultats font l'objet de cette Note, relative essentiellement aux dérivés di β-picolinés, pour lesquels on a employé les proportions utilisées par M. Delépine pour les dérivés dipyridinés.

*Di β-picolinotétrachloroiridates* (III) cis *et* trans. — 1. Après chauffage à 100° (1 h 30 mn), de $K_3$ [Ir $Cl_6$] ou, mieux, $K_2$ [Ir ($H_2O$) $Cl_5$], avec la pyridine et l'eau on recueille un mélange de cristaux rouges et orangés, qu'on épuise au chloroforme :

1° La solution, jaune orangé, laisse par évaporation une masse visqueuse, qui se transforme lentement (plusieurs semaines) en un sel cristallisé jaune foncé; celui-ci est obtenu plus commodément par dissolution du résidu visqueux dans l'alcool absolu à chaud. Rdt pondéral 25 %. Ce sel est le cis-di β-picolinotétrachloroiridate de β-picolinium, β-Pic H [Irβ-$Pic_2Cl_4$] (calculé %, Ir 31,28; trouvé %, Ir 31,57). Il est soluble dans $CHCl_3$, dans l'eau bouillante et dans la soude, mais il ne reprécipite pas par addition de HCl, ce qui le différencie du sel dipyridiné correspondant.

2° L'insoluble laissé par le chloroforme est un mélange de cristaux rouges et jaunes; il est épuisé à l'eau bouillante qui dissout les cristaux jaunes :

*a.* Les cristaux rouges (Rdt pondéral 60 %) constituent l'isomère trans, β-PicH [Ir β-$Pic_2Cl_4$] (trouvé %, Ir 31,23); peu soluble dans l'eau (0,14 % à 20°), il recristallise de l'eau bouillante en petites aiguilles brillantes;

*b*. La solution aqueuse donne par concentration un sel jaune clair (Rdt pondéral 23 %), le cis-di β-picolinotétrachloroiridate (III) de potassium, K [Ir β-$Pic_2Cl_4$] (calculé %, Ir 34,36; K 6,99; trouvé %, Ir 33,93; K 6,37).

Ainsi, le phénomène est plus compliqué dans la série β-picolinée que dans celle de la pyridine : cette dernière ne fournit en effet que les deux isomères PyH [Ir$Py_2Cl_4$], sans aucun sel de K. Le sel de β-picolinium est également soluble dans l'eau (comme le sel de pyridinium correspondant) et sa solubilité (1,18 % à 20°) est justement très voisine de la solubilité du sel de K (1,76 %). C'est cette particularité qui a contraint à utiliser une technique d'isolement différente de celle préconisée pour les composés pyridinés.

2. Par action de NaOH, KOH ou $NH_4OH$, les deux sels de β-picolinium précédents ont été transformés en sels de Na, K, $NH_4$ correspondants. Contrairement à ce qu'on observe pour les sels de β-picolinium, la plupart des isomères cis sont moins solubles dans l'eau que les trans (K cis, 1,76 %; trans, 8,95 %). Puis, des doubles décompositions, à partir des sels de K, ont conduit aux sels de Rb, Cs, Ag, Tl (I). Enfin, on a mis en évidence, qualitativement, la précipitation de sels de Cd, Pb, Hg (I) et Hg (II); à noter que $HgCl_2$ ne fournit pas de précipité, contrairement à Hg $(NO_3)_2$; tous les autres cations métalliques n'ont formé aucun précipité.

*a*. Sels trans-di β-picolinés, rouges. Ces sels sont de formule générale M [Ir β-$Pic_2$ $Cl_4$]. Pour simplifier, je pose Ir β-$Pic_2Cl_4$ = A :

K [A].2 $H_2O$; poudre cristalline très soluble dans l'eau. Calculé %, 2 $H_2O$ 6,21; Ir (sel anhydre) 35,38; K 6,99; trouvé %, 2 $H_2O$ 5,46; Ir (sel anhydre) 35,40; K 6,92;

Na [A].2 $H_2O$; poudre cristalline très soluble dans l'eau. Calculé %, 2 $H_2O$ 6,21; Ir (sel anhydre) 35,38; Na 4,23; trouvé %, 2 $H_2O$ 5,46; Ir (sel anhydre) 35,40; Na 4,23;

$NH_4$ [A].$H_2O$; gros bâtonnets prismatiques, solubilité intermédiaire entre celles des deux précédents. Calculé %, $H_2O$ 3,24; Ir (sel anhydre) 35,70; trouvé %, $H_2O$ 3,30; Ir (sel anhydre) 35,68;

Rb [A]; préparé à partir de RbCl en excès, bâtonnets aux contours très irréguliers. Calculé %, Ir 31,72; Cl 23,41; trouvé %, Ir 31,43; Cl 22,62;

Cs [A]; préparé à partir de CsCl en excès; cristallise en petites aiguilles. Calculé %, Ir 29,43; trouvé %, Ir 29,48;

Tl [A]; poudre cristalline insoluble dans l'eau. Calculé %, Ir 26,52; Tl 28,20; trouvé %, Ir 26,62; Tl 27,21;

Ag [A]; la réaction de $AgNO_3$ sur K [Ir β-$Pic_2Cl_4$] donne un sel amorphe, qu'on dissout dans $NH_4OH$ (300 ml/g); à température ordinaire, la solution, à l'air libre, perd peu à peu $NH_3$ et laisse déposer de petits rhomboèdres (précipitation à peu près complète en 3 jours environ). Calculé %, Ir 30,60; Ag 17,17; Cl 22,58; trouvé %, Ir 30,93; Ag 16,26; Cl 22,37.

*b*. Sels cis-di β-picolinés, jaunes (exempts d'eau de cristallisation) :

K [A]; Trouvé %, Ir 34,54; K 7,01;
Na [A]; Trouvé %, Ir 35,60; Na 4,41;
$NH_4$ [A]; Trouvé %, Ir 35,81;
Rb [A]; Trouvé %, Ir 32,72; Rb 16,65; Cl 23,36;
Cs [A]; Trouvé %, Ir 29,36; Cs 21,07; Cl 22,49;
Tl [A]; Trouvé %, Ir 27,59; Tl 26,10; Cl 17,45;
Ag [A]; Trouvé %, Ir 31,20; Ag 17,26; Cl 22,34.

Le sel de $NH_4$, chauffé à 105°, brunit rapidement, mais ce n'est certainement qu'une altération superficielle, puisque l'analyse est bonne.

Aquo-di β-picolinotrichloroiridium (III). — Les deux isomères ont été préparés par action de la lumière solaire ou de la lumière artificielle de forte intensité, sur les solutions aqueuses des deux isomères K[Ir β-$Pic_2Cl_4$] :

*a*. Isomère [Ir ($H_2O$) β-$Pic_2Cl_3$].$H_2O$ trans. — Une solution de K [Ir β-$Pic_2Cl_4$] à 8 %, dans un flacon plat, est exposée pendant 12 jours à la lumière artificielle (trois lampes Episcope Philips, puissance totale 2 kW). La décoloration est à peu près complète et le produit qui précipite est jaune rosé (Rdt pondéral 75 %). Calculé %, $H_2O$ 3,45; Ir (complexe anhydre) 38,22; trouvé %, $H_2O$ 3,30; Ir (complexe anhydre) 38,08.

*b*. Isomère [Ir ($H_2O$) β-$Pic_2Cl_3$].$H_2O$ cis. — Préparation analogue à la précédente, à partir de K [Ir β-$Pic_2Cl_4$] cis, en solution à 1,30 %; la décoloration est faible; le produit obtenu, jaune pâle, étant assez soluble, on concentre au 1/10e environ (Rdt pondéral 40 %).

Acide trans-di β-picolinotétrachloroiridique (III), H [Ir β-$Pic_2Cl_4$]. — L'action de l'acide chlorhydrique sur le sel de potassium (26 ml de HCl concentré et 19 ml d'eau pour 1,5 g de sel) libère l'acide. Il se présente en gros cristaux rouge vif, très solubles dans l'eau pure. Le taux d'hydratation de cet acide est difficile à déterminer, car il ne perd pas la totalité de son eau à 110° et, au-dessus de cette température, il se décompose avec libération de HCl.

On n'a pas réussi à obtenir l'acide cis par action de HCl ou de $HClO_4$ sur [Ir ($H_2O$) β-$Pic_2Cl_3$] cis.

cis et trans-Di β-picolinotétrachloroiridium (IV), Ir β-$Pic_2Cl_4$. — Leur préparation est réalisée par oxydation des deux sels K [Ir β-$Pic_2C_4l$] :

*a*. Isomère trans. On utilise $HNO_3$ à 25 %; la réaction est quasi instantanée; le complexe obtenu, violet foncé, est peu soluble dans $CHCl_3$, insoluble dans les solvants organiques. Calculé %, Ir 36,94; trouvé %, Ir 36,91.

*b*. Isomère cis. Il faut employer l'eau régale [pour 2 g de sel de Ir (III) dans 100 ml d'eau, 40 ml de $HNO_3$ à 65 % et 20 ml de HCl à 40 %]; 1 h à 100°. Trouvé %, Ir, 37,22.

Ces deux complexes oxydent KI, mais non KBr, alors que le composé pyridiné cis oxyde KBr.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) M. DELÉPINE, *in* P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 19, 1958, p. 559.

(2) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 1075 et 1211; *Ann. Chim.*, (9), 19, 1923, p. 5 et 145.

(3) M. GUILLOT, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 852.

(4) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2633.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre d'absorption ultra-violet et acidité des solutions de polyantimoniates en fonction de leur âge.* Note (*) de M. **Jean Lefebvre** et Mme **Henriette Maria**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les solutions aqueuses de polyantimoniates ont une acidité et un spectre qui varient avec le temps. L'évolution de ces propriétés est comparée avec les modifications de réactivité sur les iodures étudiées précédemment (1) : elle confirme l'existence d'un vieillissement se faisant en deux étapes successives et donne des renseignements complémentaires sur la structure des polyantimoniates âgés.

1. *La spectrophotométrie* a déjà été utilisée pour étudier la constitution des solutions de polyantimoniates, les mesures ayant été effectuées, soit sur des solutions fraîchement préparées [(2), (3), (4)], soit sur des solutions âgées (1). La reprise d'une partie de ce travail était nécessaire, car Jander et Ostmann (4) en avaient conclu que les solutions de polyantimoniates jeunes sont stables alors que nous avons constaté une très nette évolution en étudiant la réactivité de ces corps sur les iodures en milieu acide chlorhydrique (1).

En fait, les solutions de polyantimoniates ont un spectre dans l'ultraviolet (*fig.* 1 et 2) qui ne varie pas beaucoup dans le temps si l'observation est limitée à quelques jours, ce qui confirme les résultats de Jander et Ostmann. Mais on constate qu'après 6 jours environ, à 25°C, la densité optique augmente assez rapidement, à tel point qu'au bout de 50 jours elle passe par une valeur triple de sa valeur initiale. Au cours de cette augmentation, mais seulement après que la densité optique a atteint une valeur au moins double du début, on observe l'apparition d'une légère opalescence. Cette opalescence ne se transforme jamais en trouble ou précipité (même lorsque les solutions sont âgées de plusieurs mois à 25°C) si la composition initiale $H^+/Sb^-$ est inférieure ou égale à 0,60. Par contre, les solutions plus riches en acide deviennent hétérogènes si la concentration en antimoine est supérieure à $5.10^{-3}$ at-g/l.

L'étude de la réactivité des polyantimoniates sur les iodures avait permis de distinguer deux stades successifs dans le vieillissement des polyantimoniates, le passage d'un stade à l'autre se faisant au bout d'environ une semaine à 25°C. La spectrophotométrie confirme l'existence de ces deux stades successifs :

*a*. Pendant la première semaine les modifications de structure qui conduisent à une inactivation presque totale sur les iodures ne s'accompagnent que d'un déplacement relativement faible du spectre d'absorption ultraviolet. Comme ce dernier est généralement assez sensible aux modifications de condensation des polyions, lorsque ceux-ci dérivent d'éléments à masse atomique élevée, il est vraisemblable que la première étape du vieillissement ne fait pas intervenir une nouvelle polymérisation du polyantimoniate initial, mais seulement un changement de sa structure interne.

Ceci est en bon accord avec la loi cinétique d'ordre 1, trouvée précédemment pour cette étape du vieillissement.

*b.* Au-delà d'une semaine les modifications de structure sont d'un autre ordre car il leur correspond un changement de réactivité sur les iodures en sens inverse, et parallèlement une augmentation importante du coefficient d'absorption. Une grande part de cette augmentation doit d'ailleurs être attribuée à des phénomènes de diffusion (opalescence), ce qui indique une croissance notable de la taille des particules dans la seconde étape du vieillissement.

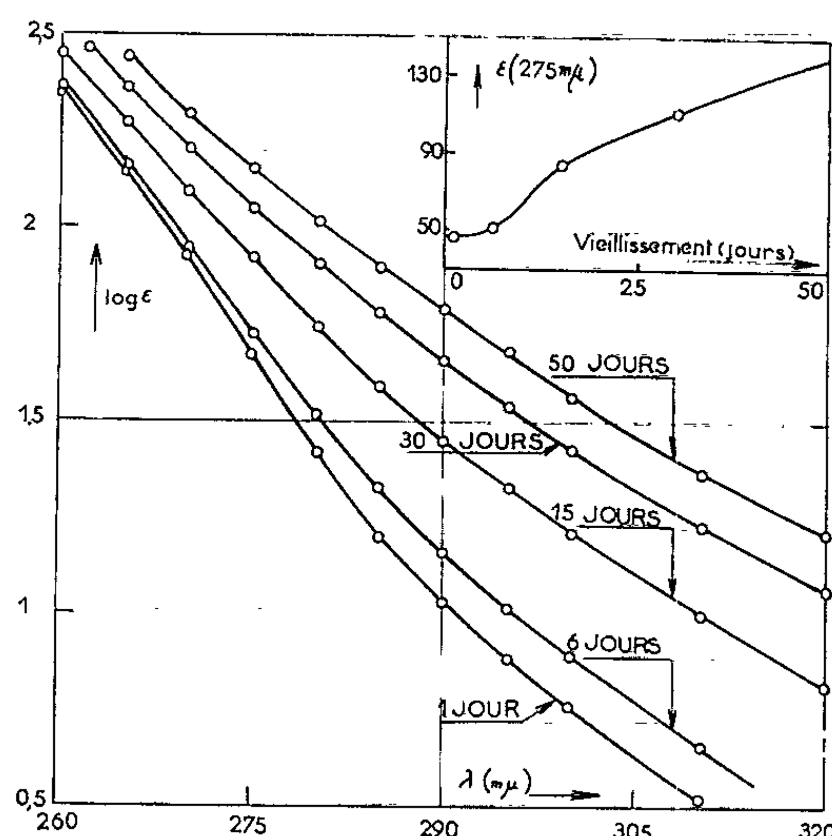



Fig. 1.

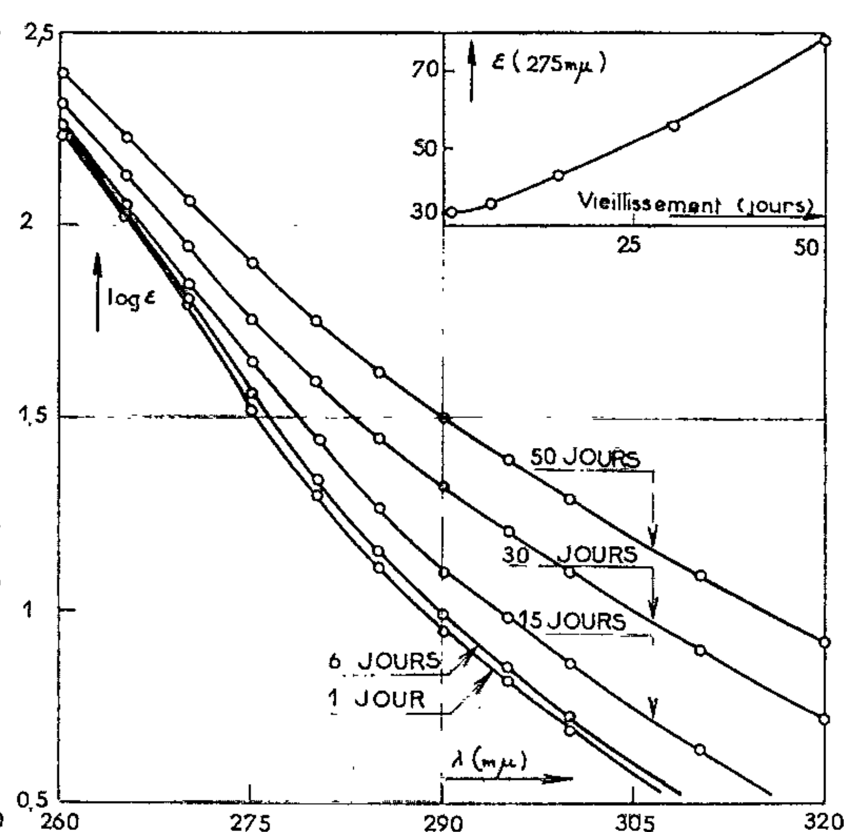



Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre d'absorption d'une solution de polyantimoniate $H^+/Sb^- = 0,6$ en fonction de son âge (25°C).
Composition : $(CH_3)_4N\,Sb\,(OH)_6$, 0,04 M; HCl, 0,024 M.

Fig. 2. — Spectre d'absorption d'une solution de polyantimoniate $H^+/Sb^- = 0,5$ en fonction de son âge (25°C).
Composition : $(CH_3)_4N\,Sb\,(OH)_6$, 0,04 M; HCl, 0,02 M.

2. *Les mesures d'acidité* effectuées sur des solutions de polyantimoniates différemment âgées (*fig.* 3) confirment l'existence d'un vieillissement commençant dès les premiers instants de la préparation et se poursuivant pendant plusieurs mois à 25°C.

Si l'on admet que la première étape du vieillissement dure une semaine, comme l'indiquent la réactivité sur les iodures et la spectrophotométrie, les variations de pH se produisant pendant cette première étape sont représentées à peu de chose près par les écarts entre les deux courbes de titrage *a* (10 mn) et *b* (5 jours). Cet écart qui est sensiblement nul pour les solutions initialement peu acides, croît jusqu'à la composition $H^+/Sb^- = 0,55$, puis reste sensiblement constant pour les rapports $H^+/Sb^-$ compris entre 0,60 et 0,75.

Pour interpréter les diminutions d'acidité se produisant pendant cette période de vieillissement du polyantimoniate $(SbH_{2/3})^{-1/3}$ il semble qu'il faille écarter aussi bien l'hypothèse d'une modification de sa composition (puisque les deux courbes de titrage sont parallèles dans la zone du point équivalent $H^+/Sb^- = 0{,}67$) que celle d'une modification de sa condensation (d'après la spectrophotométrie et la réactivité sur les iodures).

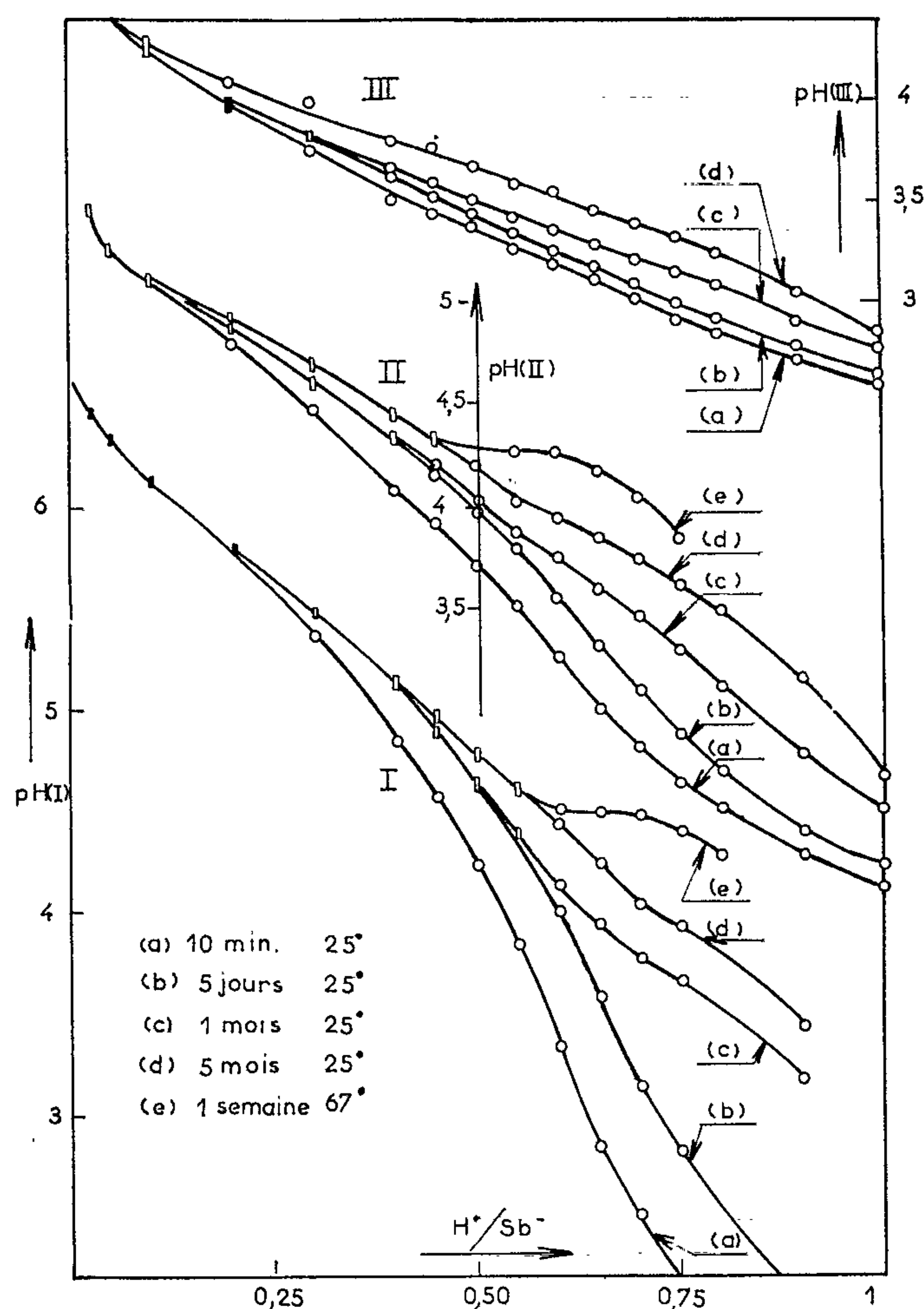
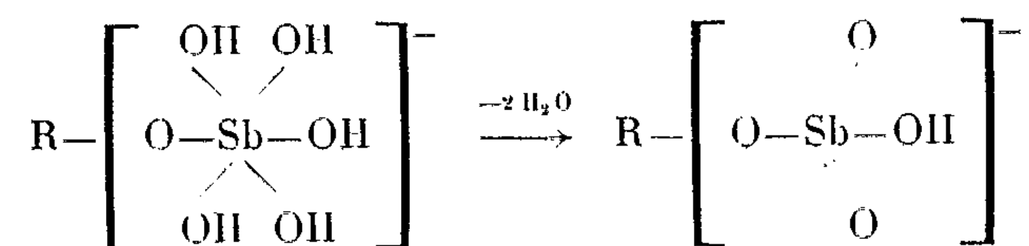



Fig. 3. — Acidité des solutions de polyantimoniates V au cours du vieillissement.
Composition des solutions :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I. | $(CH_3)_4N\,Sb\,(OH)_6$, | 0,1 M; | HCl, $x$ 0,1 M; | $(CH_3)_4N\,Cl$, 0,5 M. |
| II. | » | 0,025 M; | » , $x$ 0,025 M; | » » |
| III. | » | 0,007 M; | » , $x$ 0,007 M; | » » |

Il est possible, par contre, que certains des groupements basiques du polyantimoniate se modifient par déshydratation, par exemple :



de telle sorte qu'ils acquièrent une configuration plus ramassée leur permettant de retenir plus énergiquement les ions hydronium.

Dans la seconde étape du vieillissement (courbes *b* à *d*) les variations de pH continuent à être très importantes dans la zone des compositions acides $H^+/Sb^-$ supérieures à 0,5. Bien que la composition $H^+/Sb^-$ ne corresponde plus à un point équivalent elle représente toujours la frontière entre le domaine des solutions homogènes (mais opalescentes) et celui des solutions rendues hétérogènes par l'apparition d'acide antimonique peu soluble. En accélérant le vieillissement par chauffage à 67° pendant une semaine (courbes *e*) cette frontière est légèrement déplacée vers des compositions moins acides ($H^+/Sb^- = 0,5$ à 0,6); de plus, il apparaît dans cette zone un palier de pH qui semble correspondre à l'atteinte d'un équilibre entre l'acide antimonique peu soluble et un polyantimoniate très fortement condensé.

Plus les solutions sont diluées, plus faibles sont les variations d'acidité avec le temps; celles-ci deviennent pratiquement imperceptibles pour une concentration de $10^{-3}$ at-g d'antimoine par litre. A cette dilution les solutions ne renferment donc plus de polyantimoniate instable quelle que soit leur composition initiale.

*En conclusion*, la spectrophotométrie et la potentiométrie ont permis d'apporter quelques nouvelles précisions sur les propriétés et la structure du polyantimoniate $(Sb\ H_{2/3})^{-1/3}$ au cours de son vieillissement. Dans la première étape qui lui fait perdre une grande part de sa réactivité sur les iodures le polyantimoniate accentue simultanément son caractère basique (rétention plus énergique des ions hydronium). A cette modification de réactivité correspond un changement de structure où le polyantimoniate conserve cependant le même degré de condensation et la même composition. Dans la seconde étape où il récupère une partie de sa réactivité sur les iodures, le polyantimoniate devient encore plus basique et il augmente son degré de condensation.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. LEFEBVRE et Mme H. MARIA, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1982.
(2) P. SOUCHAY et D. PESCHANSKY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1948, p. 439.
(3) B. RICCA, G. D'AMORE et A. BELLOMO, *Ann. Chimica*, 46, 1956, p. 491.
(4) G. JANDER et H. J. OSTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 315, 1962, p. 241.

(*Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Chimie M.P.C. III.*)

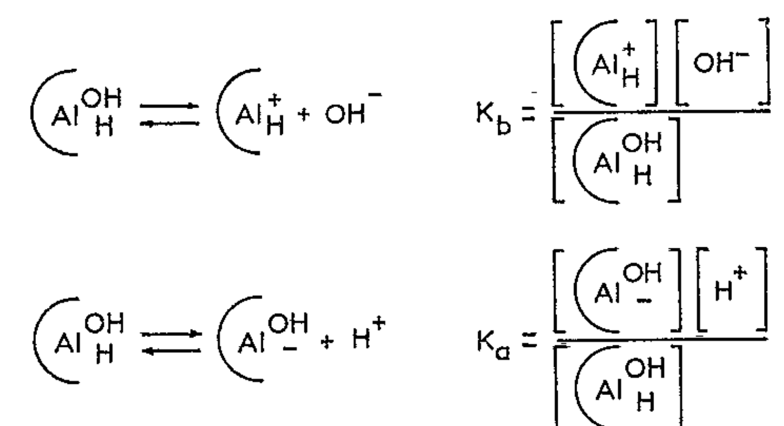
CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination expérimentale des constantes d'équilibre de réactions électrochimiques en phase hétérogène.* Note (*) de M. **Charles Eyraud**, Mme **Jeanine Lenoir**, M. **Gérard Siclet**, Mme **Marie-Annie Michou-Saucet** et M. **Paul Pierron**, présentée par M. René Perrin.

L'oxyde d'aluminium divisé manifeste vis-à-vis de solutions ioniques des réactions électrochimiques d'échanges anioniques et cationiques dont les constantes respectives peuvent être déterminées.

Certains auteurs ont appliqué aux réactions d'échanges les lois des équilibres chimiques, pour essayer d'expliquer qualitativement les propriétés « acides » ou « basiques » d'échangeurs minéraux [(1) à (7)], ou organiques [(8), (9), (10)]. Malheureusement, la méconnaissance de la structure des sites actifs d'une part, de leur nature chimique et de leur stabilité d'autre part, n'a généralement pas permis aux divers chercheurs de vérifier les lois régissant les réactions chimiques superficielles.

Nous avons mis en œuvre une alumine θ de surface spécifique 50 m²/g, spectroscopiquement pure quant aux cations autres que l'aluminium, mais contenant 0,25 % de chlore. Le solide est mis en contact avec des solutions de nitrate ou de sulfate de cuivre, 3 à $30.10^{-3}$ molaire, pour lesquelles la dissociation ionique est pratiquement complète (11). Par analyse minérale de la solution on détermine les concentrations à l'équilibre des ions suivants : $H^+$, $SO_4^{--}$, $NO_3^-$, $Cu^{++}$, $Cl^-$. Les coefficients d'activité de ces ions sont calculés par l'équation de Debye. Dans les formules ci-après, nous admettons que les coefficients d'activité des complexes superficiels sont égaux à 1.

Une surface pure d'oxyde d'aluminium en présence d'eau pure est soumise théoriquement aux équilibres suivants :

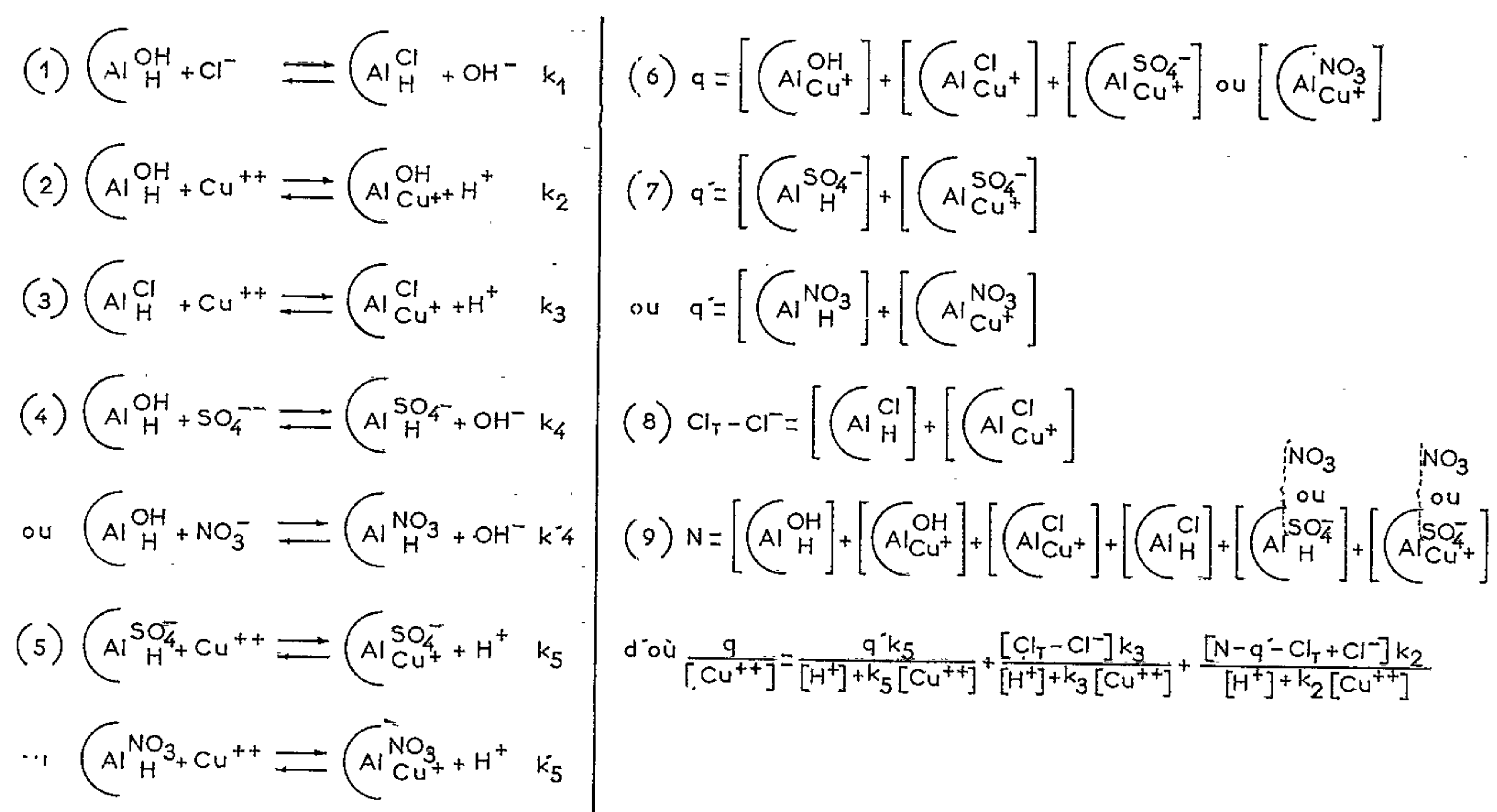


$$(Al_{H}^{OH} \rightleftharpoons (Al_{H}^{+} + OH^- \qquad K_b = \frac{[(Al_{H}^{+}][OH^-]}{[(Al_{H}^{OH}]}$$

$$(Al_{H}^{OH} \rightleftharpoons (Al_{-}^{OH} + H^+ \qquad K_a = \frac{[(Al_{-}^{OH}][H^+]}{[(Al_{H}^{OH}]}$$

On suppose donc qu'un centre actif cationique est toujours associé à un centre anionique (théorie de Bjerrum appliquée aux réactions d'interface). L'ensemble constitue ce que nous appellerons un « site actif » (12). Compte tenu des conditions expérimentales, les formes $(Al_{-}^{OH}$, $(Al_{-}^{+}$ [acide de Lewis (13), (14), (15)] et $(Al_{H}^{+}$ sont en quantités négligeables.

L'alumine est immergée dans une solution de sulfate ou de nitrate cuivrique. Soit $q$ la quantité de cuivre fixé, $q'$ celle de l'anion autre que le chlore, $Cl_T$ la quantité totale de chlore combinée à l'alumine et déterminée sur le produit initial par attaque à la soude. Soit N le nombre total de sites actifs déterminé en se plaçant dans les conditions optimales de fixation d'anions et de cations [fortes concentrations, pH convenable ([7])]. Les réactions équilibrées mises en jeu sont les suivantes :



Notons que dans nos conditions expérimentales nous n'avons jamais décelé la présence d'ions aluminium dans les solutions. Nous avons d'autre part admis que tout le chlore était superficiel, hypothèse vérifiée par les conséquences. Enfin, les équilibres que nous avons envisagés ne sont pas les seuls possibles, mais seulement les plus importants. Nous avons négligé l'effet secondaire de certains ions complexes en solution comme par exemple $ClCu^+$, $CuOH^+$, $SO_4H^-$, en très faibles concentrations.

— Dans le cas du sulfate de cuivre, à 22°C, nous constatons expérimentalement que $Cl_T - Cl^- = 0$ et que $q' = N$ pour des concentrations supérieures à $7,8.10^{-3}$ M. Nous en déduisons $k_5 = 0,36.10^{-2}$. La quantité $q'$ est inférieure à N pour des concentrations inférieures à $7,8.10^{-3}$ M. La constante d'équilibre $k_5$ étant connue, nous obtenons $k_2 = 0,14.10^{-2}$.

— Dans le cas du nitrate de cuivre $Cl_T - Cl^- = 0$ et $q' = 0$ pour des concentrations supérieures à $10^{-2}$ M. Nous obtenons pour $k_2$ une valeur identique à celle déterminée précédemment. De même, il est possible de déterminer toutes les autres constantes et de traiter le cas plus général d'un mélange de sulfate et nitrate de cuivre.

Nous avons ainsi montré que tous les sites de l'alumine sont de même nature chimique. L'analyse dans le cas général se complique mais peut théoriquement être effectuée quel que soit le nombre de sites distincts.

Cette méthode d'étude des équilibres électrochimiques en phase hétérogène peut être appliquée à divers systèmes solide-solution ionique. Les constantes peuvent toujours être déterminées si les méthodes de dosage des ions en solution sont suffisamment sensibles.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) L. DE MOURGUES, *Thèse*, Lyon, 1957.
(2) M. W. TAMELE, *Disc. Farad. Soc.*, 8, 1950, p. 270.
(3) V. C. F. HOLM, G. C. BAILEY et A. CLARK, *J. Phys. Chem.*, 63, n° 2, 1959, p. 129.
(4) T. H. MILLIKEN, G. A. MILLS et A. G. OBLAD, *Disc. Farad. Soc.*, 8, 1950. p. 279.
(5) S. AHRLAND, I. GRENTHE et B. NORËN, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1059.
(6) M. GERY, M. A. MICHOU-SAUCET, J. LENOIR, P. PIERRON et CH. EYRAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 688.
(7) M. A. MICHOU-SAUCET, *Thèse, 3e Cycle*, Lyon, 1963.
(8) J. E. SALMON, *Lab. Pract. G. B.*, 9, n° 8, 1960, p. 571.
(9) T. WESTERMARK, *Acta Chem. Scand.*, 14, n° 8, 1960, p. 1860.
(10) R. LUMBROSO, *J. Rech. C.N.R.S.*, 50, 1960, p. 33.
(11) C. W. DAVIES, *Trans. Farad. Soc.*, 23, 1927, p. 351.
(12) J. LENOIR, *Thèse*, Lyon, 1960.
(13) CH. EYRAUD, J. LENOIR et F. CORBET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1825.
(14) M. GERY, J. LENOIR et CH. EYRAUD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 128.
(15) CH. EYRAUD et J. LENOIR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Section de Lyon, séance du 27 mai 1959.

(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la déshydratation de l'iodate de calcium hexahydraté.* Note (*) de MM. **Jean Bousquet** et **Paul Vermande**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les travaux relatifs à la déshydratation de l'iodate de calcium hexahydraté ont conduit à des résultats souvent imprécis. Pour E. Millon ([1]) et A. Ditte ([2]), l'hexahydrate commence à perdre de l'eau entre 50 et 60°C. J. M. Kolthoff et V. A. Stenger ([3]), A. de Schulten ([4]), G. Kilde ([5]) préparent le monohydrate par chauffage de l'hexahydrate, à 100-110°C. S. Peltier, C. Duval ([6]) signalent que la déshydratation est complète à 160°C. Aussi avons-nous pensé reprendre cette étude.

*Préparation de l'iodate de calcium hexahydraté et analyse quantitative du produit obtenu.* — Par mélange à température ambiante de solutions aqueuses de nitrate de calcium et d'acide iodique, l'iodate de calcium hexahydraté précipite. On le recueille et le lave à l'eau jusqu'à élimination des ions $NO_3^-$ et des ions $H^+$. Le produit obtenu est légèrement efflorescent dans l'atmosphère du laboratoire. L'ion $IO_3^-$ a été dosé par iodométrie, l'ion $Ca^{2+}$ par potentiométrie avec l'E.D.T.A. M/100, l'eau par perte de poids après chauffage prolongé jusqu'à masse constante à 200°C. Le bilan a toujours été proche à moins de 1,5 % des 100 % théoriques. Cette méthode a également servi ultérieurement pour l'analyse des produits de déshydratation.

*Étude thermogravimétrique de la déshydratation.* — Elle a été faite à l'aide d'une thermobalance « Ugine-Eyraud modèle B-60 », reliée à une installation à vide et à un enregistreur à six directions (deux pour chaque variable : poids-température-analyse thermique différentielle), sous la pression atmosphérique, la température du four croissant linéairement de 3°C/mn.

*Nous avons observé :*

— que la déshydratation commence à 31°C;

— qu'il se produit un palier parfaitement-rectiligne entre 90°C (valeur moyenne) et 118°C, ce palier correspondant au domaine de stabilité du monohydrate. Par diffraction X, nous avons trouvé que la structure était différente de celle de l'hexahydrate et de celle de l'iodate anhydre, cette dernière étant la seule à avoir été étudiée ([7]);

— la déshydratation est totale à 160°C (valeur moyenne).

*Les facteurs* qui interviennent dans la détermination des températures citées précédemment sont :

— la tension de vapeur d'eau : celle qui régnait dans le laboratoire, mesurée par un hygromètre à point de rosée était comprise entre 4 et 5 mm de mercure. Une augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau de 1/10 d'atmosphère élève de 20°C la température de début de déshydra-

tation de $Ca(IO_3)_2, 6\,H_2O$, tandis qu'une augmentation de 1 atm n'élève pratiquement pas celle du monohydrate;

— la granulométrie et la quantité de produit : les échantillons avaient un poids moyen de 0,150 g et étaient broyés manuellement pendant 15 mn;

— la vitesse de déshydratation qui n'est pas instantanée. Il en résulte qu'une vitesse de chauffe trop rapide donne des valeurs de températures de début de décomposition trop fortes.

*Étude par l'analyse thermique différentielle.* — Cette technique a été utilisée en même temps que la thermogravimétrie grâce au dispositif mis au point par R. Goton [8]. Elle nous a toujours donné deux pics endothermiques (maximums à 64° et 86°) pour le passage de l'hexahydrate au monohydrate et un seul pour le passage du monohydrate à l'iodate anhydre.

Bien qu'il y ait deux pics pour la première déshydratation, nous ne pensons pas qu'il existe un hydrate intermédiaire; nous n'observons aucun palier, ni point d'inflexion dans la courbe représentant la perte de poids en fonction du temps pour des expériences sous la pression atmosphérique, sous vide ou sous courant d'azote sec et même en opérant avec une très faible vitesse de chauffe (5°/jour).

Enfin l'étude ultérieurement entreprise des équilibres entre les différents hydrates ne nous a pas révélé d'intermédiaire entre l'hexahydrate et le monohydrate.

Il s'agit vraisemblablement d'un changement de structure : un échantillon « trempé » après le 1^er^ pic d'A. T. D., nous a donné un spectre Debye-Scherrer identique à celui du monohydrate. Nous avons sans doute changement de structure dès le début de la déshydratation (1^er^ *pic*) puis départ de la plus grande partie de « l'eau de cristallisation » (2^e^ *pic*).

*Domaine de la stabilité des hydrates.* — Comme le précise B. Claudel [9], une étude complète des hydrates d'un sel suppose l'établissement du réseau de courbes $[p_{H_2O} = f(T)]$. Nous avons utilisé pour cela l'appareillage et la méthode employés par J. Bousquet et G. Pérachon [10] pour l'étude de la réduction de $WO_3$ par l'hydrogène.

Les constantes d'équilibre entre des hydrates successifs sont fonction de la pression de vapeur d'eau et de la température. Par passage d'un courant d'azote de faible débit dans un saturateur à eau, porté à une température donnée maintenue constante, nous fixons la tension de vapeur d'eau dans ce gaz qui est ensuite envoyé dans le four où est placé le produit à étudier; nous pouvons ainsi en agissant sur l'une des variables ($p_{H_2O}$ ou température du produit), l'autre étant fixe, trouver les pressions d'équilibre entre les hydrates successifs. Nous en déduisons les valeurs $p_{H_2O}$ en fonction de la température et nous traçons la courbe, $\log K_p = f(1/T)$ qui est une droite. Pour l'équilibre



$$Ca(IO_3)_2 6H_2O \rightleftharpoons Ca(IO_3)_2, H_2O + 5H_2O.$$

Nous avons trouvé :

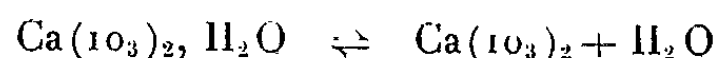
| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_{H_2O}$ (mm de mercure). | 23,5 | 27 | 30 | 33 | 36,5 | 39 | 47,5 |
| T°C................ | 34 | 35,5 | 36,5 | 38,5 | 40 | 31 | 43,5 |

Nous en avons déduit :

$$\Delta H = +62\,000 \text{ cal}, \qquad \Delta S = 168,5 \text{ cal/deg/mole}.$$

La droite correspondant à cet équilibre permet de déterminer graphiquement la pression de dissociation de l'hexahydrate à température ambiante (25°C) : 12,9 mm (ce qui explique que le sel soit légèrement efflorescent). Le fait d'avoir trouvé le point (31°-4,5 mm) dans l'étude thermogravimétrique au-dessous de la courbe d'équilibre est dû à ce que la déshydratation n'est pas instantanée.

L'équilibre



$$Ca(IO_3)_2, H_2O \rightleftharpoons Ca(IO_3)_2 + H_2O$$

ne semble pas être beaucoup influencé par la pression partielle de vapeur d'eau; la température d'équilibre est toujours voisine de 120°C à condition d'attendre suffisamment longtemps. De faux équilibres peuvent, en effet, s'établir à des températures trop élevées comme l'explique W. E. Garner (11).

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) E. Millon, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 1843, p. 400.
(2) A. Ditte, *Ann. Chim. Phys.*, 21, 1890, p. 145.
(3) J. M. Kolthoff et V. A. Stenger, *J. Phys. Chem.*, 38, 1934, p. 639.
(4) A. de Schulten, *Bl. Soc. Min.*, 21, 1898, p. 144.
(5) G. Kilde, *Z. anor. allgem. Chem.*, 218, 1934, p. 113.
(6) S. Peltier et C. Duval, *Anal. Chim. Acta*, 1, 1947, p. 345.
(7) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn et L. K. Frevel, *Ind. and Eng. Chem.*, 10, n° 9, p. 457.
(8) R. Gotton, *Thèse*, Lyon, 1955.
(9) B. Claudel, *Thèse*, Lyon, 1962.
(10) J. Bousquet et G. Perachon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 694.
(11) W. E. Garner, *Chem. of Solid State*, 1961, p. 215.

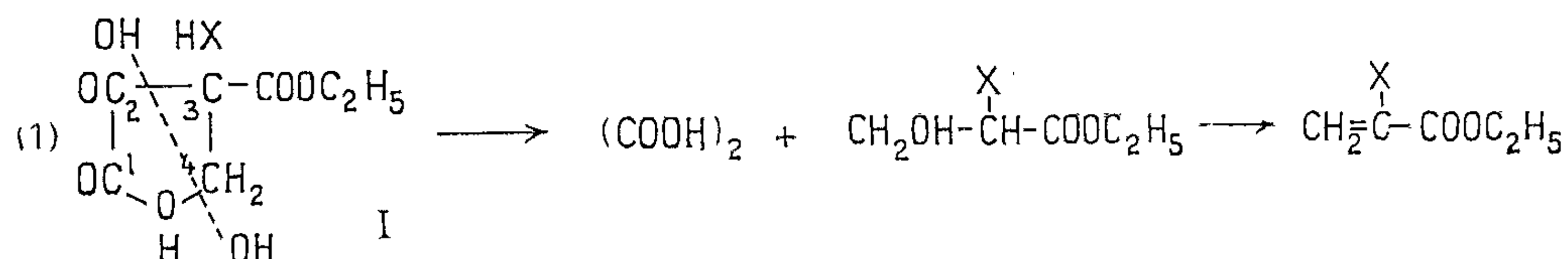
*(Laboratoire de Chimie minérale,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les condensations des aldéhydes avec le monochloroxalacétate d'éthyle.* Note (*) de Mme **Emmanuel Gordon** et M. **Philippe Bouvier**, présentée par M. Marcel Delépine.

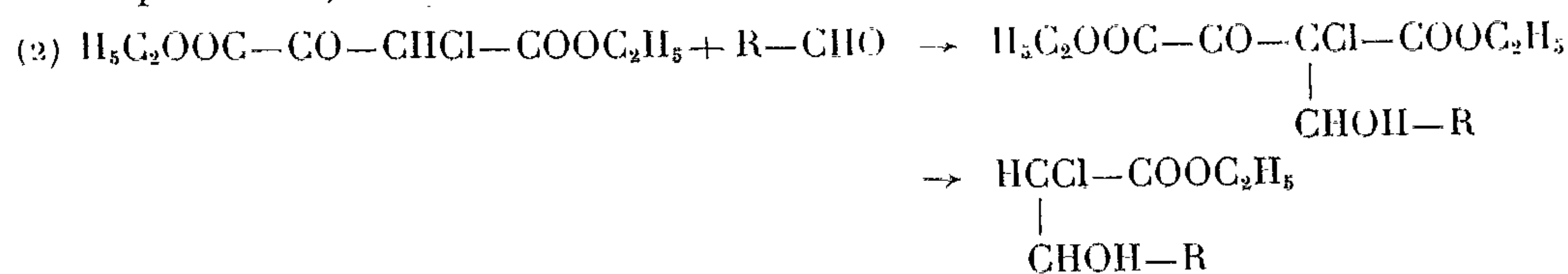
Les auteurs exposent les résultats obtenus en condensant divers aldéhydes acycliques avec le monochlororoxalacétate d'éthyle. Ils rectifient le mécanisme, proposé antérieurement, de la formation des esters α-halogénoacryliques à partir des esters halogénocétoparaconiques.

On sait que les esters cétoparaconiques substitués peuvent être obtenus, soit par condensation des aldéhydes avec les esters oxalacétiques substitués ([1]), soit par halogénation directe des esters cétoparaconiques eux-mêmes ([2]). Ces composés, peu stables vis-à-vis des agents d'hydrolyse alcalins en raison de la présence d'un carbone quaternaire dans leur molécule, subissent le dédoublement acide caractéristique des esters β-cétoniques, avec formation d'acide oxalique et d'esters éthyléniques.

On a admis jusqu'à présent ([3]) le processus réactionnel suivant :

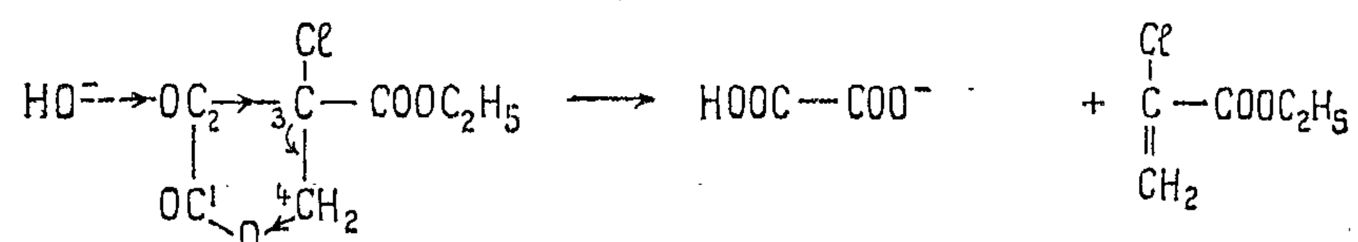


mais en réalité l'ester hydroxyalcoylé dont on admettait ainsi la formation intermédiaire n'avait jamais été isolé, ni même décelé au cours de ces dégradations. Il nous a donc paru intéressant de reprendre cette étude. En opérant dans les conditions expérimentales que nous décrivons ci-après, nous avons obtenu des esters hydroxyalcoyl-chloroxalacétiques, non pas sous leur forme lactonisée, mais sous leur forme ouverte. En effet, par dédoublement acide, ces esters conduisent aux α-chloro-β-hydroxyesters correspondants, selon le schéma suivant :



Les chlorohydroxyesters ainsi obtenus, soumis à l'action des agents usuels d'hydrolyse en milieu alcalin, c'est-à-dire placés dans les conditions expérimentales de la réaction initiale de dédoublement, ne se déshydratent pas en esters éthyléniques. Par conséquent, la formation d'esters α-halogénoéthyléniques, par hydrolyse alcaline des esters cétoparaconiques halogénés, ne se fait pas par l'intermédiaire de composés hydroxylés, mais directement.

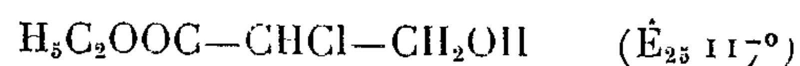
La réaction débute par une attaque par $HO^-$ sur le carbone 2, la liaison C-2—C-3 étant déjà polarisée dans le sens d'un déplacement électronique vers le carbone 3 sous les actions simultanées du chlore et du carboxyle. Le carbone 3 est séparé du carbone 2 par substitution nucléophile et s'élimine à l'état d'ion négatif dont la charge se sature avec formation d'une double liaison, du fait du départ de l'oxygène lactonique sous forme d'un ion négatif.



Les résultats obtenus dans la réaction (2) s'expliquent par le fait que la transestérification qui conduit à la cétolactone I est défavorisée par une alcalinité insuffisante du milieu. Cependant, cette lactonisation se produit en très faible proportion lorsqu'on prolonge la durée de la condensation à une température voisine de 90°.

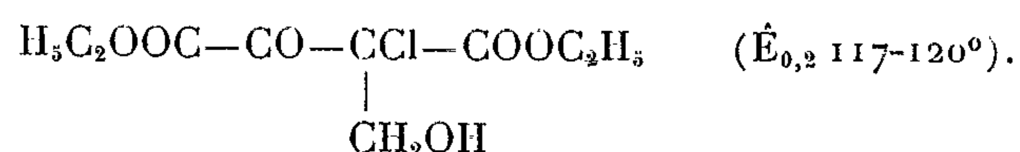
L'ester monochloroxalacétique préparé suivant la technique indiquée par l'un de nous ([4]) a été condensé successivement avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acroléine.

*Condensation avec le formaldéhyde* (R = H). — On chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire de trioxyméthylène sec et d'ester chloroxalacétique en présence de 1 % de pyridine anhydre. On agite de temps en temps jusqu'à disparition du trioxyméthylène. Le liquide homogène obtenu est chauffé encore 3 à 4 h. Après refroidissement, on traite le mélange réactionnel par l'alcool afin de précipiter une petite quantité de résine acrylique résultant de la formation et de la coupure d'un peu de lactone. La solution alcoolique, évaporée sous vide, abandonne un liquide visqueux qu'on soumet à la distillation fractionnée. On recueille ainsi une petite quantité d'ester chloroxalacétique non entré en réaction, de l'ester α-chloro-β-hydroxypropionique,



$$H_5C_2OOC{-}CHCl{-}CH_2OH \qquad (\acute{E}_{25}\ 117^\circ)$$

et enfin de l'ester hydroxyméthyl-chloroxalacétique



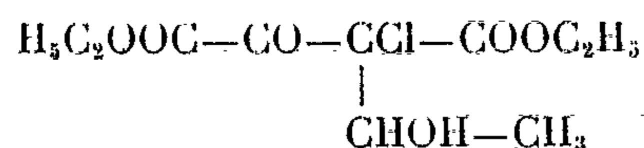
$$H_5C_2OOC{-}CO{-}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}Cl}{-}COOC_2H_5 \qquad (\acute{E}_{0,2}\ 117\text{-}120^\circ).$$

*Condensation avec l'acétaldéhyde* ($R = CH_3$). — La réaction est effectuée en vase clos. On recueille par distillation du liquide réactionnel :

l'ester α-chloro-β-hydroxybutyrique $H_3C{-}CHOH{-}CHCl{-}COOC_2H_5$ ($\acute{E}_{20}$ 114-115°);

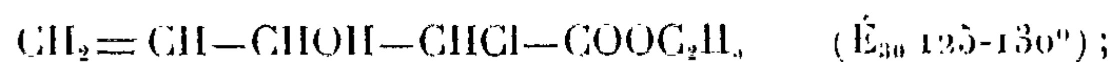
et l'ester chloroxalacétique non entré en réaction.

Nous n'avons pu, dans ce cas, isoler l'ester hydroxyéthyl-chloroxalacétique

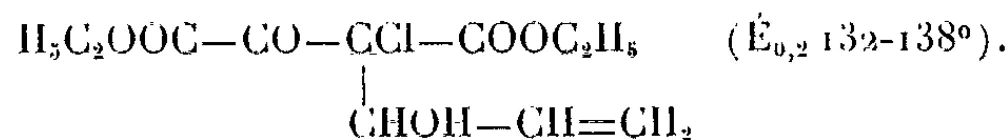



*Condensation avec l'acroléine* ($R = CH = CH_2$). — On agite mécaniquement un mélange équimoléculaire d'acroléine contenant 1 % d'hydroquinone et d'ester monochloroxalacétique, auquel on ajoute goutte à goutte 1 % de pyridine anhydre. Le mélange s'échauffe à 80-90°. On le maintient à cette température pendant 1 h à 1 h 30 mn. On distille alors le produit sous 0,2 mm et le distillat est soumis à un fractionnement. On obtient principalement :

le vinylchlorhydracrylate d'éthyle




et l'hydroxyallyl-chloroxalacétate d'éthyle




(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) SCHINZ et HINDER, *Helv.*, 1947, p. 1349.

(2) H. GAULT et coll., *Ann. Chim.*, 1951, p. 220-323.

(3) H. GAULT, Mme E. GORDON et M. L. LALOI, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 90.

(4) H. GAULT et P. BOUVIER : (sous presse).

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénoacétates d'alcoyle sur la pipéridine : cas des bromoacétates de méthyle.* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Josette Parrot** et M. **Marcel Paty**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les trois bromoacétates de méthyle se comportent vis-à-vis de la pipéridine de façons analogues aux chloroacétates. Toutefois, certaines différences sont provoquées par la très grande réactivité de l'atome de brome de —$CH_2Br$, ainsi que par la fragilité de —$CBr_3$ en présence de certains réactifs.

Une Note précédente ([1]) a indiqué que la pipéridine, mise en présence des chloroacétates de méthyle à la température ordinaire et en solution dans l'éther anhydre, donne soit les réactions d'une amine secondaire sur les esters, conduisant aux amides correspondants (N-dichloro et N-trichloroacétylpipéridines), soit des réactions différentes, dues à la mobilité du chlore de —$CH_2Cl$ et à celle du groupe —$CCl_3$ tout entier, et conduisant à la formation d'esters (pipéridino-N-acétate de méthyle et pipéridino-N-carboxylate de méthyle).

Nous avons effectué les mêmes réactions, dans les mêmes conditions, avec les mono, di, et tribromoacétates de méthyle.

Quel que soit l'ester, il se forme toujours du bromhydrate de pipéridine, en quantités assez fortes.

1. *Dans le cas du monobromoacétate*, la réaction est fortement exothermique; à côté d'une grande quantité de bromhydrate, nous avons pu isoler :

*a.* un corps cristallisé en aiguilles (de l'acétone), F 140°, qui n'a pas encore été complètement identifié : il renferme du brome très mobile dont le dosage semble indiquer qu'on a affaire au bromhydrate d'un diester résultant de la substitution par —$CH_2$—$COOCH_3$ à la fois de l'hydrogène de —NH et de l'un des atomes d'hydrogène porté par un des carbones du cycle;

*b.* un liquide incolore, $É_1$ 55°, $n_D^{20}$ 1,4542, $d_4^{20}$ 1,0107, qui est le pipéridino N-acétate de méthyle. Il avait été déjà préparé par Wedekind ([2]), et obtenu dans l'action du monochloroacétate de méthyle sur la pipéridine ([1]).

2. *Dans le cas du dibromoacétate de méthyle*, tout se passe comme avec le dichloroacétate : la pipéridine se comporte de la façon normale d'une amine secondaire vis-à-vis d'un ester, et le produit obtenu, quelles que soient les proportions de pipéridine et d'ester, est un amide, la N-*dibromoacétylpipéridine*. Ce composé n'avait jamais encore été décrit. Il se présente en cristaux prismatiques, F 65°, très peu solubles dans l'eau, légèrement dans les hydrocarbures, solubles dans l'éther, l'alcool et l'acétone. Sa composition a été vérifiée par cryoscopie dans le cyclohexane (M trouvée = 288; M calculée = 285), et par une analyse élémentaire complète ($C_7H_{11}ONBr_2$ ;

calculé %, C 29,47; H 3,85; O 5,62; N 4,91; Br 56,14; trouvé %, C 29,56; H 3,78; O 5,75; N 4,91; Br 56,22).

3. Enfin, *dans le cas du tribromoacétate de méthyle*, la réaction est analogue à celle donnée par le trichloroacétate, quand on opère *avec un excès soit de l'ester, soit de la pipéridine* : à côté du *bromoforme* facilement isolable, on obtient le *pipéridino*-N-*carboxylate de méthyle* ($É_{0,5}$ 57°; $n_D^{20}$ 1.4615; $d_4^{20}$ 1,055), identique à celui obtenu avec le trichloroacétate de méthyle, en excès par rapport à la pipéridine ([1]). La réaction principale est donc ici :


(1) $$CBr_3-COOCH_3+C_5H_{10}NH \rightarrow CHBr_3+C_5H_{10}N-COOCH_3.$$

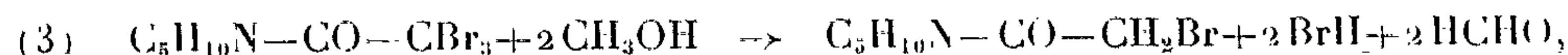
*Avec les quantités équimoléculaires* d'ester tribromé et de pipéridine, la réaction est plus complexe que pour l'ester trichloré : elle ne donne pas l'amide trihalogéné (N-tribromoacétylpipéridine) accompagné d'une faible quantité d'halogénohydrate de pipéridine. On obtient *une masse abondante de bromhydrate* de pipéridine, du *bromoforme*, et *un mélange de pipéridino* N-*carboxylate de méthyle et de* N-*monobromo acétylpipéridine*. Ces deux derniers composés sont inséparables par distillation. Pour déterminer la constitution de ce mélange, nous l'avons chauffé avec une solution aqueuse diluée d'acide chlorhydrique, ce qui nous a donné d'une part du chlorhydrate de pipéridine et de l'acide monobromoacétique, produits de l'hydrolyse de la N-bromoacétylpipéridine, et d'autre part le pipéridino-N-carboxylate de méthyle non altéré.

Cette constitution a pu être également vérifiée par chromatographie en phase vapeur. Après avoir préparé la N-bromoacétylpipéridine, par action du bromure de bromoacétyle sur la pipéridine, nous avons comparé le chromatogramme du mélange étudié à ceux de ses divers constituants.

Ces résultats nous conduisent à admettre que la solution éthérée de tribromoacétate de méthyle et de pipéridine est le siège simultanément de la réaction (1) ci-dessus, et de la réaction normale d'un ester sur une amine secondaire :


(2) $$C_5H_{10}NH+CBr_3-COOCH_3 \rightarrow CH_3OH+C_5H_{10}N-CO-CBr_3.$$

Mais, la N-tribromoacétylpipéridine ainsi formée perd facilement deux atomes de brome en présence du méthanol produit dans la même réaction (2) et de la pipéridine, et donne les deux réactions


(3) $$C_5H_{10}N-CO-CBr_3+2CH_3OH \rightarrow C_5H_{10}N-CO-CH_2Br+2BrH+2HCHO,$$


(4) $$2C_5H_{10}NH+2BrH \rightarrow 2C_5H_{10}NH, BrH.$$

Ces réactions expliquent la formation de l'amide monobromé, et de la grosse quantité de bromhydrate obtenue, ainsi que la disparition du méthanol que nous n'avons jamais pu retrouver.

Quant au méthanal formé dans la réaction (3), il réagit facilement sur la pipéridine, ainsi que divers auteurs ([3]) l'ont indiqué, et comme nous l'a montré une étude sommaire que nous allons poursuivre.

Pour confirmer l'hypothèse ci-dessus, nous avons préparé la N-*tribromo acétylpipéridine* (encore non décrite) : aiguilles, F 75°, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques usuels. En mélangeant deux solutions éthérées, l'une de cet amide, l'autre de pipéridine et de méthanol, on observe l'apparition de méthanal facile à caractériser, puis la formation d'une quantité importante de cristaux de bromhydrate de pipéridine.

Nous nous proposons de poursuivre complètement cette étude.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(¹) M^me Y. Ursy et M. M. Paty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.

(²) Wedekind, *Ber. der Deutsch. chem.*, 35, 1902, p. 182.

(³) Henry, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 13, 1895, p. 158; Knoevenagel, *Ber. der Deutsch. dhem.*, 31, 1898, p. 2586.; Eschweiler, *Ber. der Deutsch. chem.*, 38, 1905, p. 881.

(*Faculté des Sciences, Chimie S.P.C.N., Bordeaux-Talence.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'azulènes par déshydrogénation en phase gazeuse de terpènes azulénogènes, sur des catalyseurs à base d'oxyde de chrome avec promoteurs de déshydrogénation, des oxydes de vanadium, de tungstène, de molybdène, d'uranium, de tantale, et leur séparation par chromatographie.* Note de MM. **Charles Giannotti** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient la préparation d'azulènes à partir de sesquiterpènes azulénogènes par déshydrogénation catalytique en phase gazeuse. Ils emploient des catalyseurs à base de chrome avec des oxydes comme promoteurs de déshydrogénation; puis des anhydrides de vanadium, de tungstène, de molybdène, d'uranium et de tantale, réduits. Les azulènes sont séparés par chromatographie de partage sur papier.

Dans une Note précédente [1], sur la déshydrogénation des terpènes azulénogènes, il a été mis en évidence, la formation de S-guaïazulène, par déshydrogénation sur l'oxyde de chrome noir non stœchiométrique. Récemment, on a observé la production d'isoguaïazulène en utilisant des catalyseurs mixtes : oxyde de chrome-alumine [2]. La réaction de déshydrogénation en phase gazeuse s'accompagne de réactions d'isomérisation, de cracking par suite de l'utilisation de température élevées.

Dans ce travail, nous avons étudié la déshydrogénation des sesquiterpènes azulénogènes sur différents catalyseurs, les uns à base d'oxyde de chrome sur support d'alumine, auquel on a ajouté les promoteurs de déshydrogénation suivants : $Na_2O$, $K_2O$, $ZnO$, $Ni_2O$, $U_3O_8$, les autres, composés d'oxydes métalliques tels que, oxydes de molybdène, de vanadium, de tungstène, d'uranium et de tantale, préparés par une méthode analogue à celle de Turkevich [[1], [3]] pour la préparation d'oxyde de chrome noir non stœchiométrique. Les sesquiterpènes que nous avons soumis à la déshydrogénation sont : l'aromadendrène, le guaïol, le guaïène, l'α-gurjunène, la fraction $É_4$ 100° d'essence de géranium Bourbon. Tous ces sesquiterpènes ont fourni les quatre azulènes cités plus loin. Le tableau I indique les rendements des azulènes dans le déshydrogénat.

Le déshydrogénat est ensuite purifié de la manière suivante :

Le mélange d'azulènes est extrait par l'acide orthophosphorique, et purifié par chromatographie de partage, en utilisant comme support l'alumine, la silice ou la cellulose imprégnées d'une solution d'huile de vaseline à 20 % dans l'éther de pétrole ou d'une solution saturée d'huile de ricin dans ce même solvant. L'éluant utilisé est, soit de l'acide orthophosphorique à 48 %, soit de l'acide chlorhydrique à 20 % ou de l'acide perchlorique à 22,5 %. Les azulènes possédant des propriétés basiques faibles, peuvent être aussi séparés du déshydrogénat par des résines échangeuses d'ions faiblement ou fortement cationiques.

TABLEAU I.

| Catalyseurs. | Guaïène (%). | Guaïol (%). | Aromadendrène (%). | Gurjunène (%). | Essence de géranium B (%). |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3/Cr_2O_3$ | 10 | 6 | 4,5 | 5 | 3 |
| $Al_2O_3/Cr_2O_3/Na_2O$ | 7 | 5 | 2 | 3 | 2 |
| » $/K_2O$ | 6 | 4 | 2 | 2 | 1 |
| » $/ZnO$ | 3 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| » $/Li_2O$ | 7 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| » $/U_3O_8$ | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 |
| Oxydes Mo | 10 | 4 | 3 | 3 | 2 |
| » V | 20 | 10 | 5 | 4 | 3 |
| » W | 10 | 6 | 4 | 8 | 2 |
| » U | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| » Ta | 7 | 5 | 4 | 2 | 2 |
| » Cr | 25 | 20 | 13 | 5 | 6 |

On étudie les déshydrogénats ainsi purifiés par chromatographie sur papier, afin de séparer les divers azulènes qui le composent. Nous avons successivement utilisé la chromatographie ascendante et radiale en éluant avec les acides chlorhydrique, orthophosphorique ou perchlorique; ce dernier nous a donné les meilleurs résultats. Les chromatogrammes sont révélés par l'ammoniac et les taches colorées, découpées. Les composés chromatographiés sont élués dans le cyclohexane. Les azulènes ainsi séparés ont été caractérisés par leur $R_f$, leurs spectres ultraviolets, visibles, le point de fusion du picrate et l'analyse. Nous avons pu déterminer la présence des quatre azulènes suivants : Se-guaïazulène, S-guaïazulène, vétivazulène, diméthyl-1.4 azulène, qui ont donné en chromatographie radiale avec l'huile de vaseline à 20 % dans l'éther de pétrole et l'acide perchlorique à 22,5 % les $R_f$ suivants : 0,95, 0,78, 0,5 et 0,3.

1. Le Se-guaïazulène, spectre ultraviolet, $\gamma_{max}(m\mu)$, 280, 289 et 306; spectre visible, $\gamma_{max}(m\mu)$, 565. Analyse : $C_{15}H_{18}$, calculé %, C 90,85; H, 9,15; trouvé %, C 90,86; H 9,17; picrate : litt. F 114°5; trouvé, F 114°; analyse : $C_{21}H_{21}N_3O_7$, calculé %, C 59,01; H 4,95; N 9,83; O 26,21; trouvé %, C 58,98; H 4,93; N 9,87; O 26,12.

2. Le S-guaïazulène, litt. F 30,5-31°; trouvé, F 30°,5; spectre ultraviolet, $\gamma_{max}(m\mu)$, 285, 285,5, 289,5, et 367,5; spectre visible, $\gamma_{max}(m\mu)$, 575. Analyse : $C_{15}H_{18}$, calculé %, C 90,85; H, 9,15; trouvé %, C 90,75; H 9,12; picrate : litt. F 122°; trouvé, F 122°; analyse : $C_{21}H_{21}N_3O_7$, calculé %, C 59,01; H 4,95; N 9,83; O 26,21; trouvé %, C 58,98; H 5,02; N 9,87; O 26,18.

3. Le vétivazulène, spectre ultraviolet, $\gamma_{max}(m\mu)$, 247, 281,5, 290,6 et 335; spectre visible, $\gamma_{max}(m\mu)$, 543. Analyse : $C_{15}H_{18}$, calculé %, C 90,85; H 9,15; trouvé %, C 90,78; H 9,02; picrate : litt. F 121-122°; trouvé, F 121°; analyse : $C_{21}H_{21}N_3O_7$, calculé %, C 59,01; H 4,95; N 9,83; O 26,21; trouvé %, C 58,78; H 4,99; N 9,90; O 26,06.

4. Le diméthyl-1.4 azulène, spectre ultraviolet, $\gamma_{max}(m\mu)$, 241,5, 285, 305, 343, 351 et 367.

La déshydrogénation par les différents catalyseurs à base d'oxydes, avec ou sans promoteurs, donne un mélange d'azulènes complexe. Ces réactions sont donc accompagnées de réactions d'isomérisation, de décyclisation, avec rupture de pont (aromadendrène) et des migrations.

(1) TH. CHAUDRON et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 141.
(2) R. BORSDORF, D. REINELT et M. MUEHLSTAEDST, *Chem. Abst*, 1963, p. 1417 *f*.
(3) TURKEVICH, FEHRER et TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

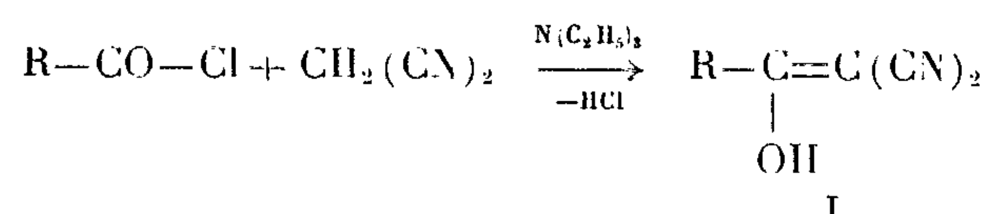
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et desmotropie des acylmalonitriles.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Fleury** et **Bernard Libis**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les acylmalonitriles R—CO—CH(CN)$_2$ s'obtiennent aisément par action des chlorures d'acides sur le malodinitrile en présence de triéthylamine. Pour tous les substituants R envisagés deux formes desmotropes ont pu être isolées, dont l'une correspond vraisemblablement à une structure énol et la deuxième à une structure cétène-imine.

Les α-cétonitriles RCOCN ont été récemment proposés par Dornow [1] comme réactifs d'acylation de groupes méthylène actifs du type $CH_2R_1R_2$ ($R_1$ et $R_2$ = CN, COOR, $p$-X—$C_6H_4$—). La condensation s'effectue en présence de triéthylamine. On sait par ailleurs que des acylations au carbone ont été réalisées dans certains cas à l'aide des chlorures d'acides, mais c'est toujours le dérivé sodé ou le magnésien du méthylène actif qui était utilisé pour la condensation [(2), (3), (4)]. Les α-cétonitriles semblaient ainsi présenter l'avantage d'une acylation directe dans des conditions particulièrement douces.

Dans le cas du malodinitrile nous avons pu constater que l'acylation est parfaitement réalisable également par les chlorures d'acides (en présence de triéthylamine comme pour les cyanures d'acyle), contrairement à ce qu'on pensait jusqu'à présent [(1), (5)]. Nous avons à la même occasion pu confirmer nos résultats antérieurs sur le $p$-nitrobenzoylmalonitrile [6] et nous avons pu isoler pour chaque acylmalonitrile deux formes desmotropes.

1. *Acylation du malonitrile et obtention de la forme énol I :*




A des quantités équimoléculaires de chlorure d'acide R—COCl (R=$CH_3$, $C_6H_5$, $p$-$CH_3$—$C_6H_4$—, $p$-$CH_3$—O—$C_6H_4$—, $p$-Cl—$C_6H_4$, $p$-$NO_2$—$C_6H_4$—) et de malodinitrile dissous dans le benzène sec, on ajoute des quantités moléculaires doubles de triéthylamine. On modère la réaction fortement exothermique par refroidissement extérieur. Le chlorhydrate de triéthylamine qui précipite est filtré et dans le filtrat on décante l'huile rouge qui se sépare de la phase benzénique. De cette huile, on arrive à cristalliser les énols I, qu'il suffit de purifier (rendements de la condensation de l'ordre de 90 %).

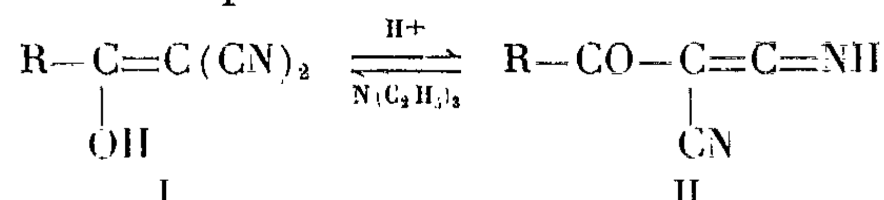
Toutes les structures du type I ont des propriétés communes. Elles se recristallisent dans le butanol ou le mélange butanol-ligroïne. Leurs solubilités dans le chloroforme, l'éthanol, le nitrométhane et l'eau sont très

voisines. Leurs spectres infrarouges (sur solide en pastille KBr) présentent des bandes OH à 2,75 et 2,85 μ et un doublet des groupes CN à 4,55 μ. Leurs points de fusion sont inférieurs de 100° environ à celui de la forme desmotrope II. Le tableau résume quelques indications à leur sujet.

Leur solution aqueuse, qui est absolument neutre, absorbe suivant la nature du reste R, 1 à 1,5 mole de brome par mole de I ([6]). Leur solution méthanolique donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique.

En raison de ces propriétés nous pensons qu'il faut attribuer une structure énolique I au produit solide. En solution aqueuse les énols I sont certainement en équilibre avec la forme cétonique R—CO—CH $(CN)_2$ n'absorbant pas de brome.

2. *Obtention de la forme desmotrope cétène-imine II.* — La forme desmotrope II s'obtient par extraction à l'éther d'une solution aqueuse de l'énol I acidifiée par l'acide sulfurique.



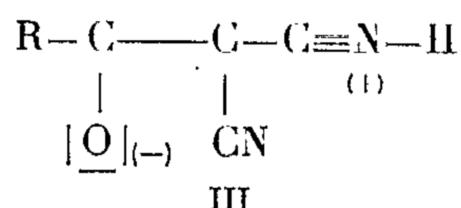
Inversement on peut revenir à l'énol par traitement de II à la triéthylamine. Une deuxième voie d'accès à la cétène-imine consiste à effectuer la condensation du chlorure d'acide sur le malonitrile par un excès de soude aqueuse sous agitation. Il précipite dans ces conditions un sel de sodium, qui fournit la cétène-imine II par acidification. Toutefois la condensation est concurrencée par la réaction d'hydrolyse du chlorure d'acide et l'acide en résultant est en général difficilement séparé de II.

| | R—C=C(CN)₂ (OH) | | | R—CO—C=C=NH (CN) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R | F. | F litt. | % N trouvé | F. | F litt. | % N trouvé | % N théor. |
| $CH_3$ | (*) | – | (*) | 141 | 141 ([7]) | 25,80 | 25,92 |
| $C_6H_5$ | 56 | – | 16,14 | 127 | 129 ([1]) | 16,22 | 16,46 |
| $p$-$CH_3$—$C_6H_4$— | 91,5 | – | 15,13 | 205 | – | 15,31 | 15,21 |
| $p$-$CH_3$—O—$C_6H_4$— | 81,5 | – | 13,92 | 197 | – | 14,13 | 14,0 |
| $p$-Cl—$C_6H_4$— | 79 | – | 13,72 | 211 | 195 ([1]) | 13,56 | 13,65 |
| $p$-$NO_2$—$C_6H_4$— | 124 | 125 ([1]) | – | 200 | – | 19,58 | 19,55 |

(*) Isomère liquide non purifié.

Toutes les structures du type II, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau, présentent elles aussi des propriétés communes. Leur recristallisation s'effectue au mieux dans l'acétonitrile. Elles présentent des solubilités semblables dans l'eau, l'éther et les solvants oxygénés. Leurs spectres infrarouges (sur solide en pastille KBr) sont caractérisés par une bande C=O très fortement déplacée entre 6,2 et 6,3 μ, des bandes nitriles à 4,43 μ et une large bande à 3,25 μ. Enfin leur point de fusion est sensiblement plus élevé que celui de la forme énol, ce qui peut être

attribué à une structure mésomère du type III [sel interne de nitrilium, *voir* (6)] :




Leurs solutions aqueuses sont très acides; ces cétènes-imines sont donc dissociées par le milieu aqueux, leur pK est voisin de celui de l'acide oxalique. Le brome aqueux est absorbé à raison de 2 moles de brome par mole de II. Les solutions méthanoliques sont également très fortement colorées par le chlorure ferrique.

L'ensemble de ces propriétés conduit à l'attribution d'une structure cétène imine à cette forme desmotrope.

L'étude des deux formes desmotropes solides par des méthodes physiques et celle des propriétés chimiques de leurs solutions se poursuit actuellement et devra nous permettre de confirmer les structures énols et cétènes-imines proposées.

(*) Séance du 4 mars 1963.

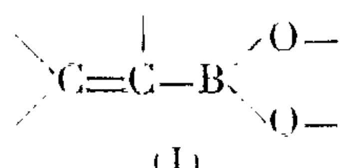
(1) A. DORNOW et H. GRABHÖFER, *Ber*,. 91, 1958, p. 1824.
(2) L. BOUVEAULT et A. BOUGERT, *Ber.*, 27, 1902, p. 1039.
(3) LUND, *Ber.*, 1934, 67, p. 935
(4) VISCONTINI et MUCKLING, *Helv. chim. Acta*, 35, 1952, p. 2280.
(5) R. FUSCO et R. JUSTONI, *Gazz. chim. Ital.*, 68, 1935, p. 59.
(6) J. P. FLEURY et B. LIBIS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2020.
(7) F. ARNDT, H. SCHOLZ et E. EROBEL, *Ann. Chem.*, 521, 1936, p. 95.

(*Laboratoire de Chimie organique générale, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, Mulhouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les dérivés vinyliques du bore.* Note (*) de M. **Jacques Braun**, présentée par M. Georges Champetier.

Divers dérivés alcénylés du bore, dans lesquels le bore est lié à un hétéroatome (S, N, C), ont été préparés. Il a aussi été obtenu un dérivé stable dialcénylé.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit divers acides, anhydrides et esters alcénylboroniques de formule générale :



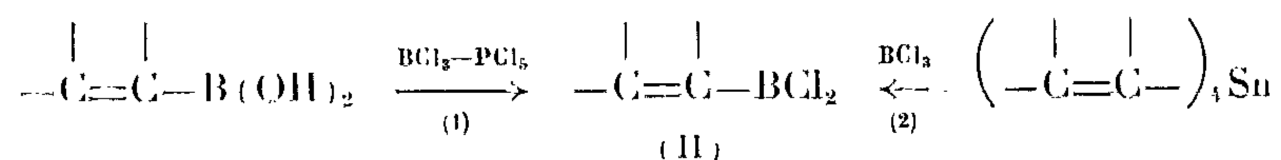
Ces composés ont été obtenus par action des magnésiens vinyliques ([2]) sur le borate de méthyle.

Poursuivant l'étude des dérivés vinyliques du bore, nous avons préparé par des méthodes diverses des composés alcénylés dans lesquels le bore est lié à un autre atome que l'oxygène (S, N, C).

Ces méthodes reviennent à utiliser les chlorures $A_nB\,Cl_{3-n}$.

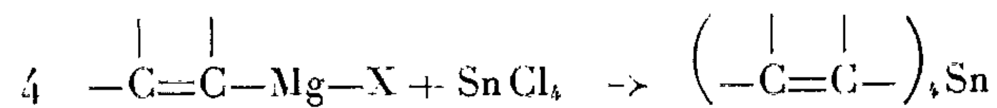
Si A est un groupe alcényle, on met à profit la réactivité du chlore pour les substitutions ultérieures. Inversement, si A renferme le groupe désiré, on introduit le reste alcényle par condensation magnésienne.

1. Synthèse des dérivés —$BCl_2$ et applications. — *Les dichlorures d'alcénylbore* ont été préparés par deux méthodes :



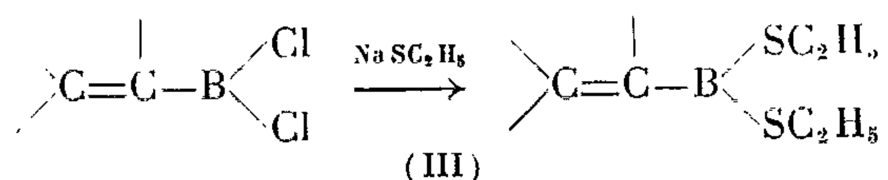
*a.* par action des chlorures d'acides ($BCl_3$, $PCl_5$) sur les acides alcénylboroniques du type (I);

*b.* par action du trichlorure de bore sur les tétraalcénylétain ([3]). Ceux-ci sont eux-mêmes préparés par les magnésiens vinyliques,

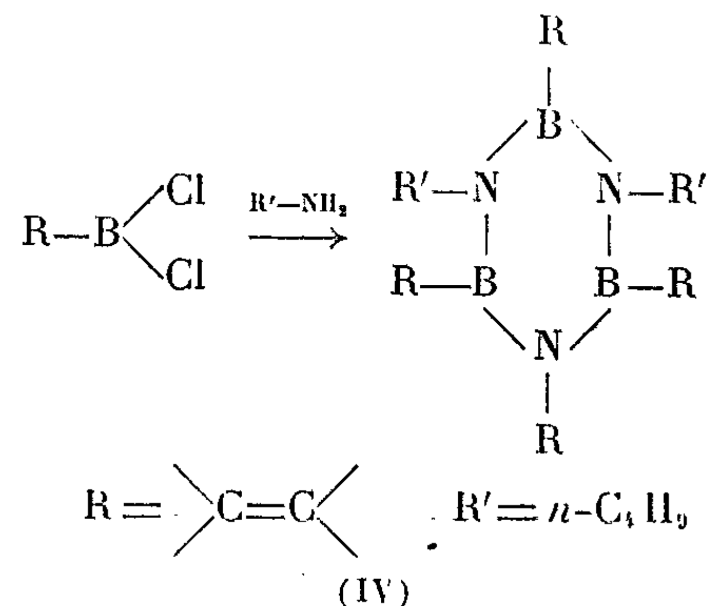


les dichlorures (II) sont très réactifs.

— *Les alcénylthioboronates* sont obtenus par formation du complexe dichlorure d'alcénylbore-thiolate de sodium et destruction de ce complexe par chauffage :

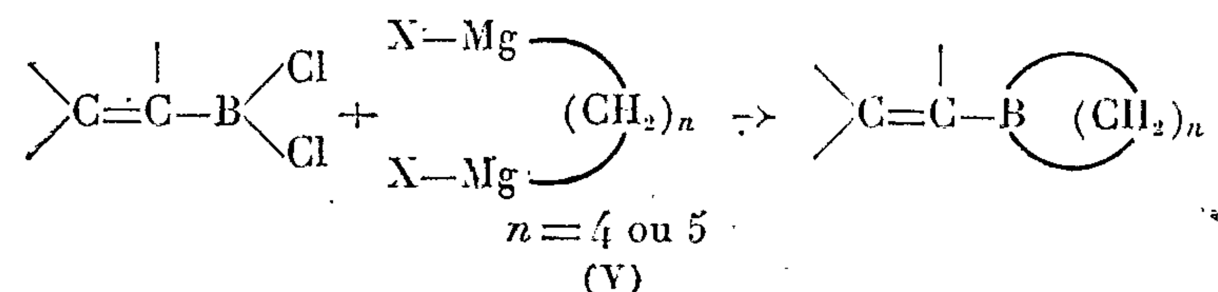


— *Les alcénylborazoles :* obtenus par cyclisation directe avec les amines



(IV)

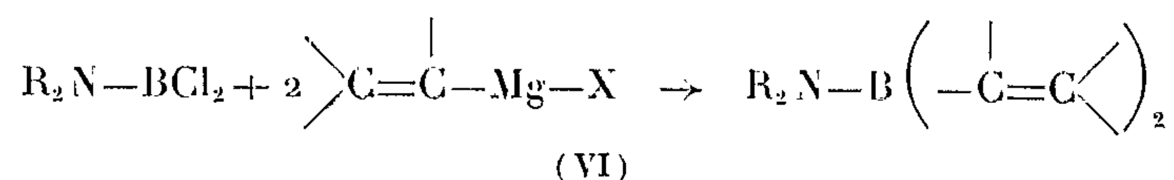
— *Les alcénylcycloalcoylbore* par action d'un dimagnésien sur un dichlorure d'alcénylbore à — 10°C dans l'éther :



$n = 4$ ou 5

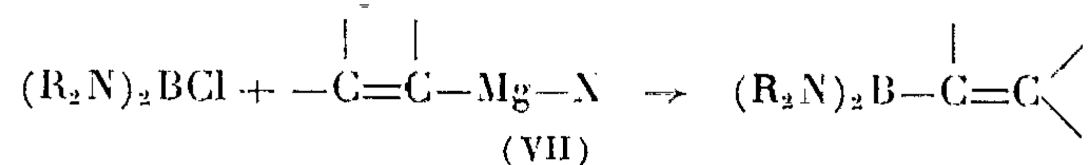
(V)

— Inversement, l'action des magnésiens vinyliques sur un dichlorure de dialcoylaminobore ([4]) conduit aux dialcényldialcoylaminobore :



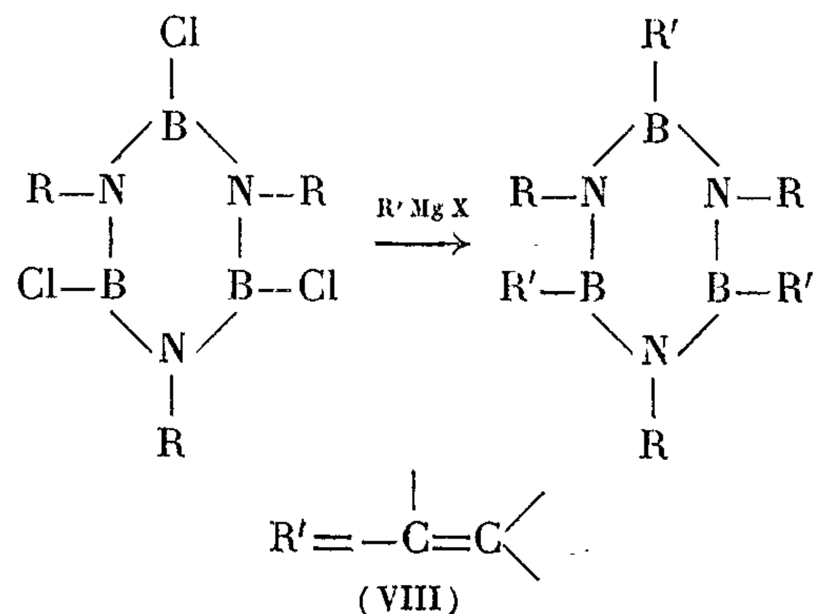
(VI)

2. Synthèses a partir des dérivés >B—Cl. — *Les alcényl-bis-(dialcoylaminobore)* ont été obtenus par action d'un magnésien vinylique sur un chlorure de bis-dialcoylaminobore ([5]) à 0°C et en milieu éther anhydre :



(VII)

— *Les alcénylborazoles* déjà décrits dans le paragraphe (A) sont également obtenus à partir des chloroborazoles :



(VIII)

Les principaux résultats sont donnés dans le tableau suivant :

| | R. | R' ou $n$. | É (°C/mm). | $d_4^{19}$. | $n_4^{19}$. | Rdt (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R-BCl_2$ | $CH_2=CH-$ | – | $44/_{760}$ (*) | – | – | 67 ([a]) |
| | $CH_3-CH=CH-$ | – | $91-92/_{760}$ | – | – | 90 ([b]) |
| $R-B(S-R')_2$ | $CH_3-CH=CH-$ | $C_2H_5-$ | $130-131/_{760}$ | 0,8569 | 1,4143 | 48 |
| $R-B(NR'_2)_2$ | $CH_3-CH=CH-$ | $C_2H_5-$ | $96/_{15}$ | – | – | – |
| $R_2B-NR'_2$ | $CH_2=CH-$ | – | $85/_{90}$ | – | – | 49 |
| | $CH_3-CH=CH-$ | $C_2H_5-$ | $75/_{20}$ | – | – | 34 |
| | $CH_2=C(CH_3)-$ | – | $56-60/_{16}$ | – | – | 37 |
| $(R-B-NR')_3$ (cycle borazine) | $CH_3-CH=CH-$ | $n-C_4H_9-$ | $140/_{0,4}$ | 0,8054 | 1,4654 | 54 ([c]) |
| | | | $147/_{0,5}$ | – | – | 36 ([d]) |
| $R-B(CH_2)_n$ (cycle) | $CH_3-CH=CH-$ | 4 | $75/_{760}$ | – | – | – |
| | | 5 | $53/_{22}$ | – | – | 38 |

(*) Litt. 45° (6).
([a]) Réaction (II) (2);
([b]) Réaction (II) (1);
([c]) Réaction (IV);
([d]) Réaction (VIII).

Tous ces composés sont stables et peuvent être conservés sans décomposition notable.

$H_2O_2$ et divers composés peroxydés provoquent la rupture C—B en donnant des aldéhydes et des cétones saturés, comme les composés oxygénés. Si la réaction est effectuée en présence de 2.4-dinitrophénylhydrazine, on obtient les 2.4-dinitrophénylhydrazones correspondantes.

Mais, contrairement aux composés oxygénés (à l'exception des chlorés), ces corps sont stables vis-à-vis de l'oxygène atmosphérique.

Les composés chlorés s'enflamment à l'air, spontanément et plus particulièrement le dichlorure de vinylbore.

La stabilité des composés azotés et soufrés peut être reliée, semble-t-il, à l'effet donneur de l'azote et du soufre sur la lacune électronique du bore.

Cet effet donneur de l'azote serait très marqué dans les dialcényldialcoylaminobores, seuls composés dialcénylés du bore qu'on ait isolés jusqu'ici avec certitude.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) H. NORMANT et J. BRAUN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.

(2) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1510.

(3) ROSENBERG et GIBBONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2138.

(4) J. F. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1219.

(5) GERRARD, LAPPERT et PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 381.

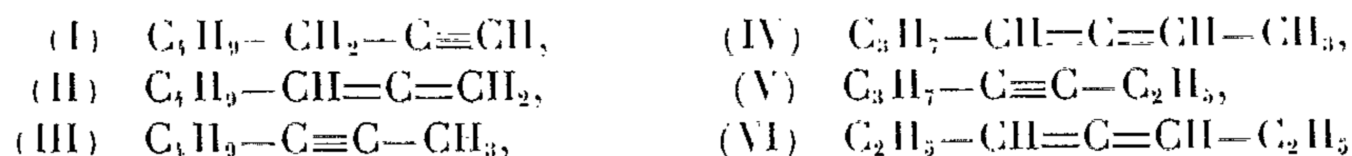
(6) BRINCKMAN et STONE, *Chem. Industry*, 1959, p. 254.

(*Laboratoire de Synthèse organique de la Faculté des Sciences de Paris,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'emploi du tertiobutylate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre comme agent d'isomérisation des hydrocarbures acétyléniques.* Note (*) de M. **William Smadja**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons généralisé les résultats obtenus dans la série en $C_7$. Un équilibre a été établi à 196 ± 3°C avec du tertiobutylate de sodium 0,46 N. Le tertiobutylate de potassium s'est avéré un agent d'isométrisation plus efficace que le tertiobutylate de sodium.

A. Tertiobutyrate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre. — *a. Hydrocarbure en* $C_7$. — Nous avons montré (¹) que dans certaines conditions de température et de concentration de l'agent basique, le tertiobutylate de sodium en solution dans l'alcool tertiobutylique isomérise les hydrocarbures respectifs :



(I) $C_4H_9-CH_2-C\equiv CH$, (IV) $C_3H_7-CH=C=CH-CH_3$,
(II) $C_4H_9-CH=C=CH_2$, (V) $C_3H_7-C\equiv C-C_2H_5$,
(III) $C_4H_9-C\equiv C-CH_3$, (VI) $C_2H_5-CH=C=CH-C_2H_5$

en un mélange qui contient des traces de (I) et (II) et des quantités appréciables de (III), (IV), (V), (VI) avec prédominance de (V).

*b. Hydrocarbures en* $C_{10}$. — En vue de généraliser le résultat qualitatif obtenu avec la série en $C_7$; à savoir : qu'en partant d'un hydrocarbure acétylénique ou allénique, on peut faire migrer l'insaturation vers l'intérieur de la chaîne au-delà du stade connu c'est-à-dire du stade $R-C\equiv C-CH_3$.

Nous avons préparé à cet effet :

| | |
|---|---|
| 1. Décyne-1 | $C_8H_{17}-C\equiv CH$ |
| 2. » -2 | $C_7H_{15}-C\equiv C-CH_3$ |
| 3. » -3 | $C_6H_{13}-C\equiv C-C_2H_5$ |
| 4. » -4 | $C_5H_{11}-C\equiv C-C_3H_7$ |
| 5. » -5 | $C_4H_9-C\equiv C-C_4H_9$ |
| 6. Décadiène-1.2 | $C_7H_{15}-CH=C=CH_2$ |

Nous avons montré que dans deux conditions de température 160 et 240°C environ, le tertiobutylate de sodium dans l'alcool tertiobutylique anhydre 0,4 N, isomérise le décyne-1 pour donner un mélange d'hydrocarbures dans lequel est présent le décyne-5 : hydrocarbure dont l'insaturation est le plus à l'intérieur de la chaîne, ainsi que les autres décynes. Ces deux essais donnent des mélanges différents :

— à 160°C prédomine le décyne-2;

— à 240°C prédomine le décyne-5.

Notons enfin que dans ces deux cas le décyne-1 produit de départ est absent du mélange (à la précision de la chromatographie en phase gazeuse).

*c. Équilibre.* — Revenons à la série en $C_7$. En possession de ces résultats qualitatifs nous nous sommes attachés à déterminer les conditions d'obtention d'un équilibre.

La température choisie a été 196 ± 3°C. Dans les mêmes conditions (température, concentration du tertiobutylate 0,46 N) nous avons chauffé simultanément pendant un temps variable les six hydrocarbures (I), (II), (III), (IV), (V), (VI).

Nous avons constaté :

— une évolution du mélange, différente suivant le carbure de départ;

— qu'au bout de 20 h de chauffage on obtient quel que soit le produit de départ, un mélange dont les constituants sont dans les proportions bien définies soit environ :

trace de (I) : 9,6 % de (IV);
trace de (II) : 44,5 % de (V) ;
40 % de (III) : 5,7 % de (VI).

Proportions qui caractérisent l'équilibre à 196 ± 3°C du système heptyne-($n$)-heptadiène ($n$, $n$ + 1), $n \leqq 3$ entier positif.

*d. Isomérisation de l'heptyne-1 en fonction de la température.* — Nous avons suivi, toujours par chromatographie en phase gazeuse utilisant une colonne Carbowax M 1540 longue de 4 m, l'isomérisation de l'heptyne-1 pour des températures allant de 115 à 250°C, le temps de chauffage étant de 3 h.

Nous avons constaté :

α. qu'au-delà de 196 ± 3°C (température de l'équilibre étudié) le mélange évolue préférentiellement vers (V);

— qu'il apparaît en chromatographie un pic important qui ne correspond à aucun des produits connus décrits ci-dessus;

— que le temps de rétention ($t_R$) de ce produit inconnu (Y) est supérieur à celui de (V).

β. qu'en deça de 196 ± 3°C il apparaît cette fois un autre produit inconnu (X) dont le $t_R$ est inférieur à celui de (V).

— et que l'évolution est en faveur de (III);

— qu'à 115°C par exemple on dépasse à peine le stade (III), il se fait en effet un peu de (IV).

B. Tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique anhydre. — Pour expliquer le mode de formation de ces composés inconnus (X et Y) et pour déterminer leur nature nous avons été conduit pour des raisons de commodités expérimentales (remplacement de l'autoclave par une étuve) à abaisser la température sans changer le pouvoir isomérisant de l'agent basique, ou mieux en l'augmentant.

Nous avons remplacé le sodium par le potassium dans le tertiobutylate.

Le potassium présente sur le sodium l'avantage de donner des solutions plus concentrées de tertiobutylate et de conduire à un agent plus efficace vis-à-vis de la migration étudiée.

En effet : l'heptyne-1 chauffé 6 h avec du tertiobutylate 0,5 N donne dans le cas du potassium un mélange dans lequel sont présents les hydrocarbures (IV) et (V) alors que dans le cas du sodium l'isomérisation dépasse à peine le stade (III).

Cette supériorité du tertiobutylate de potassium sur celui de sodium est confirmée par des expériences effectuées à d'autres températures et d'autres concentrations.

Ainsi à 103°C avec du tertiobutylate de potassium 1,3 N, le composé inconnu (X) apparaît au bout de 20 h et qu'on obtient un mélange d'hydrocarbures dans les proportions de l'équilibre au bout de 240 h de chauffage.

Cette substitution du sodium par le potassium nous a permis d'abaisser la température à 83°C et de suivre par chromatographie en phase gazeuse l'apparition du composé X en fonction du temps de chauffage.

Le composé (X) semble provenir de (III). Entre 10 et 31 h le mélange reste constitué, à la précision de la chromatographie, par 90 % de (III) et 10 % de (X) à l'exclusion des autres hydrocarbures; ce résultat nous permettra de procéder à une séparation chromatographique du mélange (travail en cours) et d'en déduire aussi la nature de (X).

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) CH. PREVOST et W. SMADJA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 948.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La vinyl-2 anthraquinone et la vinyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone.* Note (*) de MM. **André Étienne, Georges Arditti** et **Alexandre Chmelevsky**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du dérivé vinylé en β de l'anthraquinone par déshydrogénation catalytique, en phase vapeur, à haute température, du dérivé β-éthylé correspondant. D'autres méthodes moins directes peuvent aussi être utilisées pour cette préparation ainsi que pour celle de la vinyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone.

La vinyl-2 anthraquinone, I*a*, obtenue la première fois par l'un de nous [1] puis par d'autres quelque temps après [2] mérite l'attention des chercheurs en raison de sa transformation en dérivés [époxyde [3], polymères, etc.], susceptibles d'utilisations intéressantes. La première synthèse n'est toutefois pas très pratique et il était nécessaire de trouver des voies d'accès plus commodes. L'une de celles-ci [4] avait déjà fait l'objet d'une publication à l'époque où nos travaux étaient en cours mais elle s'est trouvée surclassée par la méthode directe de déshydrogénation de l'éthyl-2 anthraquinone, I*b*, corps qui est maintenant une véritable matière première industrielle. Ce sont ces nouvelles préparations, jointes à celle, inédite, de la vinyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone, II*a*, et de quelques autres dérivés qui font l'objet de cette Note.

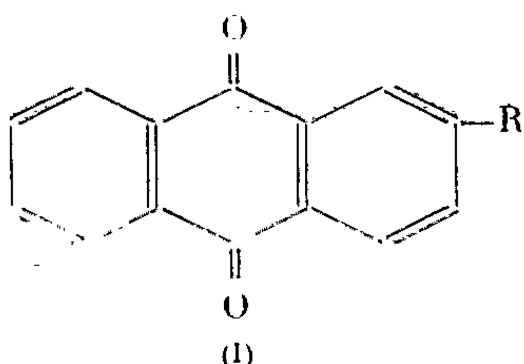
L'éthyl-2 anthraquinone, I*b*, peut être déshydrogénée en vinyl-2 anthraquinone, comme tous les composés éthylés aromatiques, si l'on s'impose de conduire la réaction en phase vapeur à des températures élevées avec des temps de séjour bien choisis sur des catalyseurs convenables : le mode opératoire est simple puisqu'il suffit de faire passer les vapeurs d'éthyl-2 anthraquinone, I*b*, entraînées par un courant de gaz inerte ($N_2$ ou $CO_2$) sur de l'amiante palladié à 10 %, maintenu à 550-600°C, avec un temps de contact de 0,7 à 1 s; on recueille alors la vinyl-2 anthraquinone, I*a*, sublimée, $F_{inst}$ 171-172°, préparée avec un rendement de l'ordre de 60 %; la méthode est d'autant plus intéressante que, lorsque le catalyseur est désactivé par les dépôts de carbone, sa régénération est obtenue par simple grillage à 700° dans un courant d'air.

Ce n'est toutefois pas cette méthode directe que nous avions essayée d'abord mais d'autres, plus classiques, qui consistent en la déshalogénation ou en la déshydratation de dérivés halogénés, I*c* et I*d*, ou hydroxylés, I*g*, en α du reste éthyle de l'éthyl-2 anthraquinone. Elles méritent d'être indiquées car elles fournissent quelques corps nouveaux pouvant être employés dans d'autres synthèses.

Le dérivé α-chloréthylé, la (chloro-1′ éthyl)-2 anthraquinone, $C_{16}H_{11}O_2Cl$, I*c*, $F_{inst}$ 141° (éthanol), s'obtient à partir de l'éthyl-2 anthraquinone par action directe du chlore sur ce réactif fondu ou en solution dans le chlorobenzène, ou mieux par réaction avec le chlorure de sulfuryle en présence d'azobisisobutyronitrile (Rdt 50 %).

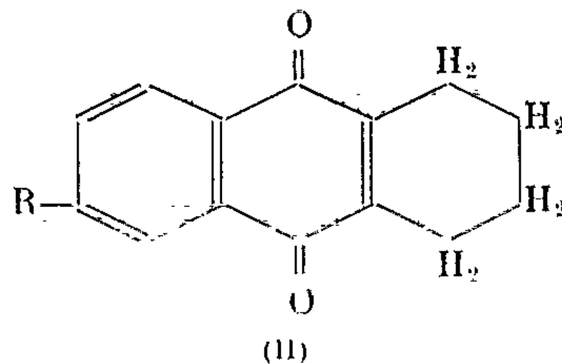
Quant au dérivé bromé, la (bromo-1′ éthyl)-2 anthraquinone $C_{16}H_{11}O_2Br$, I*d*, $F_{inst}$ 155° (éthanol-benzène), on peut l'obtenir par bromation directe, à 80°, par le brome, dans le tétrachlorure de carbone (Rdt 88 %). Il est à signaler que ces deux dérivés halogénés I*c* et I*d* ont été obtenus à peu près en même temps que nous par d'autres auteurs [1] d'après des méthodes différentes.

La déshydrohalogénation directe de ces dérivés monohalogénés n'a pu être réalisée par simple chauffage, en présence ou non de quinoléine ou de pipéridine, mais le passage par les sels de pyridinium la rend possible. En effet, par simple ébullition dans la pyridine, les dérivés halogénés I*c* et I*d* donnent aisément les sels de pyridinium correspondants : chlorure d'anthraquinonyl-2′ éthyl-1 pyridinium ($C_{21}H_{16}O_2NCl$), I*e*, $F_{inst}$ 267° (benzène) (Rdt 81 %), et bromure, I*f*, ($C_{21}H_{16}O_2NBr$) $F_{inst}$ 243° (toluène) (Rdt quantitatif). Par simple chauffage, à 280° sous 15 torrs, ces sels se transforment en vinyl-2 anthraquinone, I*a*.



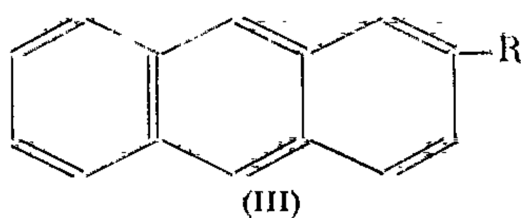

(I)

(*a*) R = $-CH=CH_2$
(*b*) R = $-CH_2CH_3$
(*c*) R = $-CHClCH_3$
(*d*) R = $-CHBrCH_3$
(*e*) R = $-CH(C_5H_5N)^+Cl^-$
(*f*) R = $-CH(C_5H_5N)^+Br^-$
(*g*) R = $-CH(OH)CH_3$
(*h*) R = $-COCH_3$




(II)

(*a*) R = $-CH=CH_2$
(*b*) R = $-CH_2CH_3$
(*c*) R = $-CH(OH)CH_3$
(*d*) R = $-COCH_3$




(III)

(*a*) R = $-CH=CH_2$
(*b*) R = $-CH_2CH_3$
(*c*) R = $-COCH_3$

La dernière méthode de préparation de la vinyl-2 anthraquinone est la déshydratation de l'alcool secondaire correspondant, l'(hydroxy-1′ éthyl)-2

anthraquinone, I*g*, obtenu lui-même par réduction de l'acétyl-2 anthraquinone, I*h*. Cette dernière cétone ($F_{inst}$ 145°) qui n'était jusqu'ici [(¹), (⁵)] obtenue que par oxydation chromique à chaud de l'acétyl-2 anthracène, III*c*, a été préparée en faisant réagir $CrO_3$ en milieu acétique (Rdt 65 %) sur l'éthyl-2 anthraquinone, I*b*, corps plus facilement accessible que l'anthracène acétylé, III*c*.

La réduction de l'acétyl-2 anthraquinone, I*h*, par le tétrahydruroborate de potassium (⁴) fournit l'(hydroxy-1' éthyl)-2 anthrahydroquinone, non isolée, qui se réoxyde à l'air en (hydroxy-1' éthyl)-2 anthraquinone, I*g* ($C_{16}H_{12}O_3$), $F_{inst}$ 115° (méthanol).

L'hydrogénation catalytique de I*h* se présente différemment car elle ne conduit pas directement à l'alcool cherché, I*g*, mais à quelques corps intermédiaires. A la température et à la pression ordinaires, dans le benzène ou dans l'alcool éthylique, en présence de palladium sur alumine, on obtient l'hydroquinone correspondante, l'acétyl-2 anthrahydroquinone, facilement autoxydable à l'air en la quinone de départ. Par contre, en solution benzénique ou dioxannique, en présence de nickel de Raney, l'hydrogénation, beaucoup plus prononcée, se fait en plusieurs stades qu'on suit par l'absorption d'hydrogène. On obtient ainsi successivement trois anthrahydroquinones non isolées, qui à l'air s'autoxydent respectivement en acétyl-2 anthraquinone, I*h*, en acétyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone, II*d* ($C_{16}H_{14}O_3$), $F_{inst}$ 170° (éthanol) (Rdt 59 %), et en (hydroxy-1' éthyl)-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone, II*c* ($C_{16}H_{16}O_3$), $F_{inst}$ 194° (éthanol) (Rdt 72 %).

Parmi tous ces dérivés, l'alcool II*c* est le plus intéressant. Tout d'abord il se déshydrogène au reflux du glycol en présence de charbon palladié, en (hydroxy-1' éthyl)-2 anthraquinone, I*g* (Rdt 81 %). D'autre part, il se déshydrate par chauffage en présence de bisulfate de potassium, à 230°, en vinyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone, II*a* ($C_{16}H_{14}O_2$), $F_{inst}$ 157-158° (éthanol) (Rdt 75 %). Ce dérivé vinylique, hydrogéné en présence de palladium sur alumine conduit à l'éthyl-6 tétrahydro-1.2.3.4 anthraquinone ($C_{16}H_{16}O_2$), $F_{inst}$ 171° (éthanol) (Rdt 100 %).

On voit ainsi que la vinyl-6 tétrahydro-1.2.3.4, anthraquinone, II*a*, peut être obtenue à partir de l'éthyl-2 anthraquinone I*b*, par une suite de réactions assez simples, mais le produit n'est néanmoins pas aussi facilement accessible que la vinyl-2 anthraquinone, I*a*, obtenue à partir de la même matière première.

Le procédé de déshydrogénation signalé ci-dessus peut être appliqué à d'autres corps. C'est ainsi que l'éthyl-2 anthracène, III*b*, obtenu par réduction de l'éthyl-2 anthraquinone, I*b*, est déshydrogéné dans des conditions similaires à celles indiquées plus haut (entraînement en phase vapeur du réactif par un courant de gaz inerte sur amiante palladié maintenue à 550°) en vinyl-2 anthracène, III*a*, corps déjà préparé par d'autres méthodes.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) A. Etienne, G. Izoret et F. Moritz, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 708.

(2) M. Fernandez-Refojo, Yue-Liano Pen, K. A. Kun et H. G. Gassidy, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 416.

(3) A. Etienne, A. Le Berre et J. J. Brun, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1496.

(4) G. Manecke et W. Storck, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 3239.

(5) I. G. Farben Industrie, D. R. P. n° 499.588, 1926; B. P. n° 289.585, 1927; U. S. P. n° 1.730.081, 1927.

(*Laboratoire de Chimie industrielle,*
*Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du radical libre hydroxyle sur le D-ribose.* Note (*) de MM. **Jean-Marcel-Julien Tronchet**, **André Cier**, Mlle **Marie-Alix Ravier** et M. **Claude Nofre**, présentée par M. René Fabre.

Le ribose soumis à l'action du radical libre hydroxyle engendré par photolyse du peroxyde d'hydrogène est dégradé notamment en érythrose, ribosone et acides ribonique, érythronique, glycérique et glycolique. Cette dégradation présente de nombreux points communs avec celle obtenue par les radiations ionisantes.

On sait que la plupart des effets biologiques des radiations ionisantes peuvent être ramenés à l'attaque de composés biochimiquement importants par les radicaux libres hydroxyles formés par radiolyse de l'eau. C'est ainsi que de nombreux travaux récents se rapportent à l'action de ces agents de dégradation sur les acides nucléiques. Sur le ribose, un de leurs éléments constitutifs, l'action de systèmes producteurs du radical libre hydroxyle a déjà fait l'objet de quelques recherches : Scholes et Weiss [1] ont utilisé le réactif de Fenton et la radiolyse de l'eau par les rayons X et, plus récemment, alors que ce travail était déjà entrepris, Vaisey et Thatcher [2] et Philipps et Criddle [3] ont utilisé l'action des rayons $\gamma$.

Nous avons nous-mêmes étudié la dégradation du D-ribose en solution aqueuse sous l'effet du radical libre hydroxyle obtenu par photolyse du peroxyde d'hydrogène. L'intérêt de la mise en œuvre de cette technique réside en ce que la photolyse du peroxyde d'hydrogène produit des radicaux libres hydroxyles chimiquement identiques à ceux engendrés par radiolyse de l'eau et présente sur ce dernier mode de production, l'avantage de fournir des entités chimiques moins nombreuses et dont l'identification est plus certaine [4].

Le protocole expérimental est le suivant : 50 ml d'une solution aqueuse de D-ribose (0,033 M) et de peroxyde d'hydrogène (0,066 M) sont soumis à une irradiation ultraviolette centrée sur 254 m$\mu$ (Quartz-Lampen Gesellschaft M. B. H. Hanau). L'actinométrie chimique à l'oxalate d'uranyle montre que, dans les conditions d'emploi, la solution reçoit $1,43 . 10^{-4}$ einstein/h.

Après des temps d'irradiation variant de 1 à 6 h, il est procédé :

— à la détermination d'une part, de l'acidité libre, d'autre part de l'acidité totale dosable par retour après hydrolyse alcaline des olides éventuellement présents (tableau I);

— à la séparation, par passage sur résine Dowex 2-X-8 (50-100 « mesh ») en cycle formiate, d'une fraction « acide » et d'une fraction « neutre »; l'une et l'autre sont soumises à l'analyse chromatographique dans les

solvants $n$-butanol-acide formique-eau (7 : 3 : saturation), $n$-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), éthanol-ammoniaque ($d = 0{,}92$)-eau (80 : 5 : 15), $n$-butanol-éthanol-eau (4 : 1 : 5), acétate d'éthyle-acide acétique-eau (3 : 1 : 3),

TABLEAU I.

*Dosage de l'acidité formée par irradiation ultraviolette de* 50 ml *d'une solution aqueuse de* D-*ribose* (0,033 M) *et de peroxyde d'hydrogène* (0,066 M).

| Durée d'irradiation (h). | Énergie reçue (millieinstein). | Acidité libre (méquiv). | Acidité totale dosable par retour (méquiv). |
|---|---|---|---|
| 1.............. | 0,143 | 0,117 | 0,667 |
| 2.............. | 0,286 | 0,210 | 0,895 |
| 3.............. | 0,429 | 0,304 | 1,016 |
| 4.............. | 0,572 | 0,437 | 1,412 |
| 5.............. | 0,715 | 0,575 | 1,750 |
| 6.............. | 0,858 | 0,915 | 2,140 |

éther éthylique-acide acétique-eau (13 : 3 : 1) et les taches mises en évidence par les révélations classiques des sucres et des acides organiques.

La fraction « neutre » renferme le ribose non transformé, des traces de ribosone et d'érythrose ainsi que des composés non identifiés dont

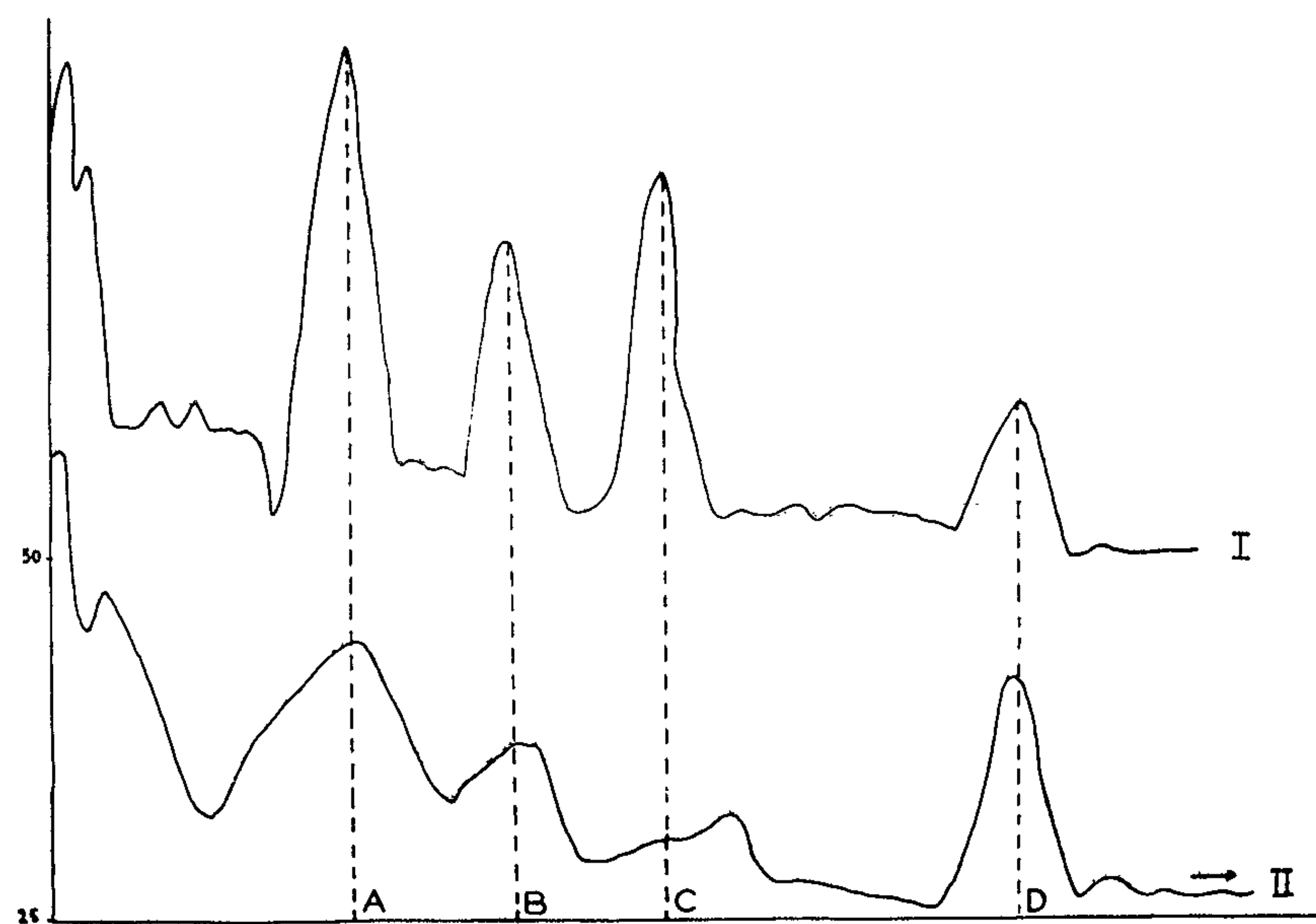



Fig. 1.

Radiochromatographies de la fraction « acide » des produits de dégradation du D-ribose par le radical libre hydroxyle. Solvant : $n$-butanol-acide formique-eau (7 : 3 : saturation). En abscisse : migration; en ordonnée : radioactivité en coups par minute.

Courbe I : durée d'irradiation ultraviolette : 6 h. Traceur : D-ribose $^{14}$C. Courbe II : durée d'irradiation ultraviolette : 7 h. Traceur : D-ribose $^{14}$C-1. Pic A : acide non encore déterminé et acide érythronique; pic B : γ-D-ribonolactone; pic C : acide glycérique; pic D : acide glycolique.

sans doute des aldéhydes de faible masse moléculaire qui précipitent avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine. L'oxydation de cette fraction par de l'eau de brome à froid amène la formation d'acide ribonique, de ribonolactone, d'érythronolactone, d'acide glycolique et d'acide glycérique, ces deux derniers acides devant provenir de l'oxydation des aldéhydes correspondants.

Dans la fraction « acide », nous mettons en évidence, à côté d'autres produits non encore identifiés, l'acide ribonique, la ribonolactone, l'acide glycérique, l'acide érythronique, l'érythronolactone et l'acide glycolique. La présence de ces composés est établie par chromatographie bidimensionnelle dans les couples de solvants *n*-butanol-acide formique-eau et acétate d'éthyle-acide acétique-eau, *n*-butanol-acide formique-eau et éthanol-ammoniaque-eau, en comparant leurs $R_f$ et leurs réactions à ceux d'échantillons authentiques.

Dans le but de contrôler ces déterminations, les taches des acides aldoniques et de leurs olides sont éluées des chromatogrammes; les olides ainsi isolés sont hydrolysés, les acides sont lactonisés, et ces nouveaux dérivés soumis à une seconde chromatographie qui confirme les premiers résultats.

La chromatographie sur colonne d'acide silicique, avec développement par des mélanges chloroforme-*n*-butanol [5], fait apparaître deux pics correspondant aux acides glycérique et glycolique.

Dans une dernière série d'expériences, nous soumettons à l'action du radical libre hydroxyle, engendré dans les conditions décrites ci-dessus, du D-ribose auquel est ajouté un traceur radioactif, soit du D-ribose $^{14}C$-1, soit du D-ribose $^{14}C$ marqué sur tous les carbones. La comparaison des radiochromatographies des produits formés dans ces deux conditions expérimentales montre que, contrairement à l'acide glycolique, l'acide glycérique ne comporte pas le carbone 1 du D-ribose (*fig.* 1); une rupture de la chaîne se produit donc entre les carbones 2 et 3 du D-ribose.

Deux des principales modalités de l'action du radical libre hydroxyle sur le D-ribose semblent donc être, d'une part une attaque au niveau du carbone 1 du D-ribose avec formation de ribonolactone et, d'autre part, une rupture de la chaîne entre les carbones 2 et 3 avec sans doute formation intermédiaire d'un acide oxoribonique.

Si Vaisey et Thatcher [2] n'ont pu mettre en évidence, après irradiation $\gamma$ de solution de D-ribose, les dérivés que nous-mêmes avons obtenus, en revanche Scholes et Weiss [1] par irradiation X ou action du réactif de Fenton ont décelé la formation d'hydroxyacides et d'aldéhydes de faible masse moléculaire et Philipps et Criddle [3] ont isolé, après irradiation $\gamma$, les acides ribonique, érythronique, glycolique et oxalique, l'érythrose et des fragments aldéhydiques à deux et trois carbones, résultats qui présentent de nombreux points communs avec ceux que nous rapportons.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) G. SCHOLES et J. WEISS, *Biochem. J.*, 56, 1954, p. 65.
(2) E. B. VAISEY et F. S. THATCHER, *Radiation research*, 17, 1962, p. 74.
(3) G. O. PHILIPPS et W. J. CRIDDLE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2740.
(4) C. J. HOCHANADEL, *Radiation research*, 17, 1962, p. 286.
(5) W. A. BULEN, J. E. VARNER et R. E. BURRELL, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 187.

*(Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.)*

MINÉRALOGIE. — *Application des rayons X à l'examen minéralogique des plaques minces.* Note (*) de M. **Gyorgy Bardossy**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons étudié à l'Institut Géologique de Hongrie la possibilité d'utiliser les diffractomètres à rayons X, non avec des échantillons finement pulvérisés, comme on le fait d'ordinaire, mais avec des plaques minces de roches.

Au cours de ces dernières années, quelques études ont déjà paru à ce sujet [Michel-Lévy, 1948 (1); Schwiete, Vinkeloe, 1958 (2); Hughes, Bradley, Glass, 1960 (3)]. Haussühl (1960) (4) a établi une nouvelle méthode grâce à laquelle on peut mesurer l'absorption des rayons X qui traversent une lame mince.

Tout d'abord nous avons enregistré les intensités diffractées par une plaque de roche de 4 mm d'épaisseur. Nous avons ensuite successivement diminué l'épaisseur jusqu'à 0,08 mm. Au cours de cette opération nous avons enregistré une série de diffractogrammes. Nous avons constaté que l'amincissement n'affecte pas la hauteur des pics de diffraction. Le seul changement observé est un accroissement proportionnel du rayonnement de fond : dans le cas d'une lame, taillée dans une marne argileuse, épaisse de 4 mm, le taux de ce dernier était 14,5 imp/s; il est monté jusqu'à 25,5 imp/s par amincissement à 0,08 mm.

Après avoir constaté que les lames minces des roches différentes permettent l'enregistrement de diffractogrammes, nous avons essayé d'obtenir ceux de portions particulières et limitées de la lame : minéraux individuels, grains, inclusions. L'idée était de masquer la plaque mince à l'exception de la partie à étudier. Pour constituer ce diaphragme, il faut utiliser une matière donnant un rayonnement de fond très bas, sans pic de diffraction dans le domaine enregistré (entre 15,0 et 2,0 Å) supprimant parfaitement les réflexions des minéraux cachés, pouvant facilement être découpée à la forme désirée.

Nous avons essayé un grand nombre de matériaux et avons, finalement, adopté une feuille d'aluminium de 0,05 mm d'épaisseur (blindage parfait, rayonnement de fond 10,5 imp/s, premier pic de diffraction pour $2\theta = 38,7$ avec $CuK_\alpha$). En outre, nous avons pu établir que la superficie minimale nécessaire à l'obtention d'un diffractogramme suffisamment détaillé est, avec notre équipement, de 3 mm$^2$. Mais en utilisant une amplification plus forte, un compteur plus sensible et un faisceau fortement focalisé, nous espérons diminuer encore cette superficie de façon sensible.

L'application de la diffractométrie à l'examen des lames minces permet de comparer directement les résultats des examens microscopiques avec ceux des rayons X. La méthode se révèle utile entre autres pour l'examen

des conglomérats, brèches, grès et particulièrement des tufs et des roches volcaniques ayant subi des altérations diverses.

Chacun sait qu'il est très difficile de déterminer au microscope les produits d'altération des roches volcaniques.

Cette méthode d'analyse par surfaces isolées pourrait également être utilisée pour les plaques polies des minerais opaques et des métaux, dont l'examen microscopique est également difficile et incertain.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) M. MICHEL-LÉVY, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1455.

(2) H. E. SCHWIETE, et R. VINKELOE, *Forschungsberichte des Wirtschafts-und Verkehrsministeriums Nordre in-Wetfalen*, n° 399, 1958.

(3) S. W. HUGHES, W. F. BRADLEY et H. D. GLASS, *J. Sed. Petrology*, 1960, p. 619-622.

(4) S. HAUSSUHL, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Mh.*, 1960, p. 204-215.

(5) H. P. KLUG et L. E. ALEXANDER, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Londres, 1954.

*(Institut Géologique de Hongrie.)*

MINÉRALOGIE. — *Sur une poussière transportée par le vent dans le golfe Persique.* Note (*) de M. **André Cailleux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'analyse chimique, outre 11 % de carbonates, montre une composition intermédiaire entre celles de la diorite et du basalte; or le basalte affleure dans les terres d'origine (Néfoud, Irak, Syrie). La fraction de 10 à 50 μ forme 50 % du total, classant cette poussière parmi les lœss.

En vue d'une meilleure connaissance des poussières transportées au loin par le vent, nous avons étendu notre étude, commencée en mer Rouge ([1]), au golfe Persique. M. René de Cayeux, lieutenant de la Marine marchande, a recueilli pour nous un échantillon de poussière apportée par le vent les 6 et 7 juillet 1959 à bord de son bateau. Le Soleil, à partir de 15° de hauteur et en dessous, paraissait obscurci; l'horizon était jaune. Le vent venait de l'Ouest-Nord-Ouest, c'est-à-dire du Néfoud et de l'Irak. Sa vitesse était de 10 à 20 km/h. La distance à la côte ouest du golfe a varié, du fait des nécessités de la navigation, de 200 à 2 km, avec une moyenne de 100 km. La récolte a été faite en essuyant soigneusement avec un chiffon très propre l'enduit de poussière sur les parois verticales de la superstructure, parois au début parfaitement nettoyées; hauteur au-dessus de l'eau : de 5 à 15 m. Le chiffon était rincé au fur et à mesure dans un récipient d'eau distillée, où la poussière s'accumulait. La récolte s'est élevée à plus de 30 g.

L'analyse chimique a été effectuée au Laboratoire de Minéralogie du Muséum par M. Patureau. L'échantillon a d'abord été lavé trois fois à l'eau distillée, pour éliminer les sels solubles provenant notamment des embruns. La partie insoluble restante a donné, pour 100 g (colonne 1) :

| | (1). | (2). | | (1). | (2). |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 41,70 | 55,0 | $Na_2O$ | 0,70 | 0,9 |
| $Al_2O_3$ | 11,0 | 14,5 | $K_2O$ | 0,95 | 1,3 |
| $Fe_2O_3$ | 7,45 | 9,8 | $TiO_2$ | 0,60 | 0,8 |
| FeO | 1,26 | 1,7 | $P_2O_5$ | 0,22 | 0,3 |
| MnO | 0,14 | 0,2 | $SO_3$ | 0,38 | 0,5 |
| MgO | 3,90 | 4,9 | Perte au feu | 18,50 | 1,5 |
| CaO | 12,65 | 8,6 | | | |

La perte au feu se compose de 1,65 g d'eau partant à 100°; 11,85 g de matière organique et divers et 5 g de $CO_2$. La matière organique est en pellicules et provient de la peinture du navire. Il y a lieu de la soustraire. Les 5 g de $CO_2$ proviennent, selon toute probabilité, de carbonate, surtout calcique, abondant dans la région d'origine. Sur les 12,65 g de CaO, on peut admettre qu'environ 6,10 g étaient liés au $CO_2$, et formaient 10,90 g de $CO_3Ca$; sur les 3,90 g de MgO, nous admettrons qu'environ 0,18 étaient

liés au $CO_2$, et formaient 0,38 g de $CO_3Mg$. Le reste de CaO, de MgO et tous les autres oxydes ont été recalculés en pourcentage de leur total, et indiqués dans la colonne 2 ci-dessus. La composition chimique résultante est intermédiaire entre celles de la diorite et du basalte, ou de sédiments ou sols de composition analogue. Or l'on sait que les basaltes affleurent dans les terres d'origine : Néfoud, Irak et Syrie. Par comparaison, la poussière recueillie en mer Rouge ([1]) n'est pas très différente, mais plus proche de la diorite.

Une autre partie de l'échantillon initial, étudiée au laboratoire de M. Rivière à Orsay, a été traitée par HCl, rincée, séchée, puis analysée granulométriquement par tamisage à sec et, au-dessous de 32 μ, à la pipette.

| Largeur (μ). | Pourcentages cumulés. | Largeur (μ). | Pourcentages cumulés. |
|---|---|---|---|
| 1250 | | 80 | |
| 1000 | 1 | 63 | 33,2 |
| 800 | 2,1 | 50 | 39,7 |
| 630 | 3,5 | 40 | 48,8 |
| 500 | 8,6 | 32 | 67,8 |
| 400 | 13,7 | 18 | 76 |
| 315 | 15,1 | 14 | 84,4 |
| 250 | 16,6 | 6 | 93,4 |
| 200 | 19,6 | 3 | 95,2 |
| 160 | 21,2 | 2 | 95,8 |
| 125 | 24,7 | 1,3 | 97,4 |
| 100 | 27,7 | 0,9 | 98 |
| 80 | 29,2 | 0,5 | 99,3 |

La courbe représentative rappelle celle de la poussière de mer Rouge, mais avec une médiane un peu plus forte (ici 40 μ au lieu de 20 μ); la fraction de 50 à 10 μ forme 50 % du total, ce qui classe cette poussière encore dans le domaine des lœss ([2]), dont elle a aussi la composition chimique, entre autres la teneur en carbonates (11,2 g).

*En conclusion*, les poussières transportées en suspension par le vent sur le golfe Persique et sur la mer Rouge se ressemblent beaucoup. Leur composition granulométrique est celle de lœss, d'où une raison de plus pour attribuer les lœss à un transport par le vent. Et si une partie de ces poussières vient à tomber dans la mer, ce qui paraît bien probable, on s'expliquerait les ressemblances récemment décelées par S. Vernhet entre la granulométrie de certains dépôts de fonds marins et celle des lœss.

(*) Séance du 4 mars 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 905.

([2]) STEPHAN, *Cahiers géol.*, nos 58-61, 1960, p. 603-614.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'abondance du sphène dans les roches volcaniques des sondages de Sarton et d'Orville (Pas-de-Calais).* Note (*) de M<sup>lle</sup> **Nicole Morre**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A Sarton et à Orville (Pas-de-Calais), les forages effectués par les Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais ont révélé l'existence d'une puissante série de roches volcaniques de nature pétrographique variée, considérée par A. Bouroz ([1]) comme d'âge stéphano-permien. Au cours d'études récentes, j'ai pu mettre en évidence l'*abondance tout à fait exceptionnelle du sphène* dans les types basaltiques, doléritiques, andésitiques et trachytiques. L'analyse modale d'une trentaine d'échantillons provenant de niveaux différents a montré en effet des pourcentages de sphène compris entre 5 et 15 %.

Ce minéral peut se présenter, soit en grains de 0,1 à 0,3 mm, sans formes cristallographiques nettes, comme constituant de la roche, soit en cristaux à contours bien définis dans les vacuoles.

*a. Le sphène en grains* a toujours une teinte brun sombre en lumière non analysée et il est très légèrement pléiochroïque. Chaque grain est en fait formé par une association de très fins granules dont la taille est toujours inférieure à 0,01 mm et qui ont une orientation optique différente les uns des autres. Les grains peuvent se trouver isolés dans la pâte microlithique, mais très souvent dans les basaltes, les dolérites et les andésites, ils tendent à remplacer partiellement ou totalement les cristaux de pyroxène. Il existe aussi des grains de sphène en inclusions dans les phénocristaux et les microlites de plagioclase, parfois au centre, quelquefois alignés le long de fines craquelures de ces minéraux.

*b. Le sphène des vacuoles* possède souvent des formes cristallographiques précises; les cristaux sont allongés suivant l'axe vertical avec développement des faces (111) et (110) et sont parfois maclés suivant (100). Ce type se rencontre beaucoup moins souvent dans les roches étudiées que le sphène en grains. De plus, il faut noter qu'il a une teinte beaucoup plus claire, avec un léger pléiochroïsme dans les beige pâle.

Certains des échantillons décrits ont fait l'objet d'analyses chimiques; les teneurs en $TiO_2$ y sont le plus souvent comprises entre 2,5 et 5 %. Ce sont donc des teneurs relativement élevées, mais pourtant assez normales pour des roches volcaniques de cette nature. Généralement le titane est exprimé dans les laves consolidées sous forme d'ilménite, de titanomagnétite, d'augite titanifère, ce qui n'est pas le cas ici. La présence du sphène à Sarton et Orville pose donc le problème de son origine. J'envisagerai trois hypothèses :

*a.* Le sphène serait *primaire*, sa cristallisation étant liée à une phase pneumatolytique en relation directe avec la mise en place du magma;

dans ce cas, une partie au moins du titane serait liée aux éléments volatils de ce dernier.

*b*. Le titane aurait été primitivement incorporé à d'autres minéraux plus habituels que le sphène dans les roches volcaniques. Ces minéraux au cours d'une *phase pneumatolytique ou hydrothermale tardive* auraient subi secondairement une destruction dont la conséquence serait la formation d'une nouvelle paragenèse à laquelle appartiendrait le sphène.

*c*. V. M. Goldschmidt (2) a noté que de tels remaniements peuvent être dus parfois à des *circulations d'eau non magmatique*.

Les études de J. Konta (3) ont montré qu'il existait une relation entre la coloration du sphène et la température de cristallisation de ce minéral. Les sphènes sombres auraient été formés à une température que cet auteur estime n'être pas inférieure à 600°. La constance de la coloration sombre de grains de sphène des roches étudiées à Sarton et à Orville semblerait indiquer, à la lumière de ces travaux, que seul l'un des deux premiers processus énumérés puisse être envisagé pour expliquer la cristallisation du sphène.

(*) Séance du 4 mars 1963.
(1) A. Bouroz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2611.
(2) V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*, 1954, 730 pages (Oxford).
(3) J. Konta, *Rozpravy Ceskè Akad.*, 59, n° 18, 1949.

(*Laboratoire de Géologie et de Minéralogie, Faculté des Sciences, Besançon.*)

GÉOLOGIE. — *Observations préliminaires sur le Lias supérieur de la bordure charentaise du Massif Central.* Note (*) de MM. **Jean Gabilly** et **Jean-Marie Marionnaud**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La zone inférieure du Toarcien à *Dactylioceras semicelatum* est bien individualisée. Le Toarcien supérieur se présente sous un faciès argilo-gréseux inhabituel. A Roumazières l'Aalénien et le Bajocien remaniés contiennent des nodules de barytine épigénétique.

La coupe la plus complète du Lias supérieur charentais se trouve à Roumazières, dans la carrière Rohmer, où l'on observe, de haut en bas, la succession suivante :

K. 2,00 à 5,00 m : Argile à silex grise et rouge, ravinant les assises sous-jacentes (Tertiaire).

J. 2,00 m : Argile jaunâtre avec quartz pyramidé, silex et nodules de barytine crêtée. Faune entièrement silicifiée : très rares Ammonoïdés, *Liogryphæa beaumonti* Riv., Lamellibranches, Gastéropodes, radioles d'Échinides, *Acanthothyris* sp., *Terebratula* sp., Vers tubicoles, Polypiers et Spongiaires.

I. 0,10 m : Mince niveau argileux à fossiles silicifiés, ferrugineux et souvent fragmentés : *Dumortieria* sp.

H. 4,00 m : Dépôts rythmiques de grès fins à stratification entrecroisée, jaunâtres, argileux, micacés, à peine consolidés, alternant avec des argiles légèrement sableuses et micacées. A la base, les bancs gréseux contiennent de petits globules noirs manganésifères et présentent parfois des *ripple marks*.

G. 0,20 m : Argile rosée contenant des oolithes ferrugineuses et de très nombreux moules de *Variamussium pumilus* Lmk.

F. 0,20 m : Niveau repère d'argile rouge, criblée d'oolithes ferrugineuses et phosphatées, très fossilifère : *Harpoceras* cf. *exiguum* S. Buck., *Harpoceras* sp. du groupe *falciferum* Sow., *Nodicœloceras crassoïdes* S. Buck., *Porpoceras* sp., *Murleyiceras* sp., *Nautilus* sp., *Pentacrinus* sp., Lamellibranches.

E. 1,00 m : Argile jaunâtre veinée de rouge avec plusieurs joints de stratification durcis, encroûtés et ferrugineux; nombreux Spongiaires ferrugineux.

D. 2,70 m : Argile jaune, parfois marbrée de rose et de vert, sans fossile. A l'extrémité orientale de la carrière cette assise semble passer latéralement à une couche d'argile schisteuse brune, phosphatée, renfermant des débris de Poissons et de Crustacés.

C. 0,10 m : Argile grise reposant sur une surface noire durcie et imprégnée d'oxyde de maganèse. Les fossiles remaniés, fragmentés et taraudés sont

nombreux : *Dactylioceras* cf. *semicelatum* Simpson, *Dactylioceras* sp. p., *Harpoceras* sp., *Aulacoteuthis* sp., Lamellibranches, Gastéropodes.

B. 0,20 m : Même argile, grise et jaune, avec quelques nodules phosphatés.

A. 2,00 m : Calcaires jaunâtres, marneux et magnésiens avec intercalations de marnes grises granuleuses et magnésiennes. Bélemnites assez fréquentes.

Des observations complémentaires effectuées sur des affleurements voisins permettent de donner une interprétation précise et de situer exactement cette coupe dans l'échelle stratigraphique établie à Thouars et dans le détroit poitevin [1]. Les assises A et B reposent, à quelques kilomètres au Sud-Ouest (Butiat, Suaux, La Saille), sur le sommet raviné et ferrugineux du Lias moyen. A Suaux et à la Saille, le sommet de l'assise A renferme *Dactylioceras semicelatum* Simpson et, à 25 cm au-dessous, *Paltarpites* sp. Les niveaux A, B et C représentent donc la zone à *D. semicelatum*. Les argiles D ont livré à Butiat de petits Harpocératidés spéciaux qui ne permettent pas de les dater avec précision. Mais en de nombreux points du détroit poitevin et en particulier à Montalembert, les argiles à Poissons sont exactement intercalées entre la zone à *Dactylioceras semicelatum* et la sous-zone à *Harpoceratoïdes strangwaysi* dont l'assise E à Spongiaires est probablement l'équivalent. Près de Nanteuil-en-Vallée, J. Welsch a, en effet, recueilli, à un niveau stratigraphique à peu près identique, plusieurs *Harpoceratoïdes* cf. *strangwaysi* Sow. conservés dans les collections de l'Institut de Géologie de Poitiers. L'argile F représente la sous-zone à *Harpoceras falciferum* et se trouve directement recouverte par l'assise G que sa richesse en *Variamussium pumilus* Lmk. inciterait à paralléliser avec la sous-zone à *Grammoceras striatulum* dans laquelle ces Pectinidés offrent régionalement leur maximum de fréquence. Il n'est pas impossible que la sous-zone à *H. bifrons*, bien représentée à Saint-Claud, non identifiée dans cette coupe, corresponde à une lacune ou à une condensation. La présence, à la Saille, de galets phosphatés vient à l'appui de cette hypothèse. L'assise H appartient vraisemblablement encore au Toarcien terminal car elle est directement recouverte par l'horizon I à *Dumortieria*, d'ailleurs mieux individualisé à Saint-Claud qu'à Roumazières. Elle est donc, à peu de chose près contemporaine du niveau remanié, phosphaté et conglomératique mis en évidence dans le Lias supérieur du seuil du Poitou [2]. Les grès et les argiles H passent latéralement, en direction du Nord (Nanteuil-en-Vallée, Ambernac), au faciès calcaréo-marneux classique. Ils disparaissent aussi rapidement en direction de l'Ouest puisqu'à la Saille le Toarcien supérieur et l'Aalénien inférieur sont réduits à une dizaine de centimètres de marno-calcaires à galets phosphatés qui s'intercalent entre les zones à *Hildoceras bifrons* et à *Pleydellia aalense*. Vers le Sud, par contre, le faciès détritique du Toarcien supérieur se retrouve à Cherves-Châtelars, à Yvrac-et-Malleyrand,

à Perry près de Montbron ainsi qu'à Boëre près de Teyjat. Dans cette dernière localité, Ph. Glangeaud ([3]) avait déjà noté la présence de matériaux détritiques dans le Toarcien et J.-B. Chaussié ([4]) a signalé des grès qu'il a attribués au Bajocien inférieur. A première vue, ce faciès argilo-gréseux pourrait être comparé, dans le cadre régional, aux assises les moins grossières de l'Infralias (Hettangien basal). Sa composition varie suivant les localités et ce sont tantôt les argiles tantôt les grès qui prédominent; lorsque les grès sont suffisamment consolidés, ils présentent des *ripple marks* particulièrement nets. D'après l'ensemble de ses caractères, on peut considérer cette assise, en première approximation, comme un dépôt littoral ou sublittoral.

Dans la carrière Rohmer et à Butiat, l'assise I marque le début de l'Aalénien. L'assise J provient d'une altération et d'un lessivage tertiaire de l'Aalénien supérieur et du Bajocien. La barytine s'est déposée lors de cette phase tertiaire de remaniement puisqu'elle cimente des fragments anguleux de silex bajociens et parfois des fossiles de l'Aalénien. A Saint-Claud, l'Aalénien calcaréo-marneux non altéré, est représenté par les zones à *Pleydellia aalense* (2,60 m), à *Lioceras opalinum* (1,00 m) et à *Ludwigia murchisonæ* (1,50 m). Enfin dans la tranchée du chemin de fer de la Francillay, à l'Est de Chasseneuil, Ph. Glangeaud ([3]) a reconnu la présence de la zone à *Graphoceras concavum* constituée par 2,40 m de calcaires à spicules de Spongiaires; au-dessus, vient un Bajocien calcaire dont la base est marquée par une brusque augmentation de fréquence de la glauconie.

Le Lias supérieur de la région étudiée est donc complet; toutes les zones d'ammonites y ont été reconnues, mais on note souvent des réductions d'épaisseur, des remaniements et des lacunes locales au Toarcien moyen, à l'Aalénien inférieur ainsi qu'à l'Aalénien supérieur (zone à *Brasilia bradfordense* et à *Graphoceras concavum*).

La zone à *D. semicelatum* de même que les argiles schisteuses à Poissons présentent en Charente, comme sur le versant limousin du Poitou, une extension quasi générale. Enfin les gisements sableux étudiés apportent un complément d'information sur la ceinture détritique qui, à la fin du Toarcien, enveloppait, à l'Est (Ardèche) comme à l'Ouest, le Massif Central.

(*) Séance du 4 mars 1963.
([1]) J. Gabilly, *Colloq. Jurassiqu æ*, Preprint, Luxembourg, 1962, p. 1-12.
([2]) J. Gabilly, *Cong. Soc. Sav.*, *Colloq. Seuils*, Preprint, Poitiers, 1962, p. 5.
([3]) Ph. Glangeaud, *Bull. Cart. Géol. Fr.*, 8, n° 50, 1895, p. 54 et 84..
([4]) J.-B. Chaussié, *Thèse 3e cycle*, Université de Bordeaux, 1961, p. 15.

(*Centre de 3e cycle de Géologie approfondie,*
*Faculté des Sciences, Bordeaux*
et *Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

GÉOLOGIE. — *A propos de la phase tectonique tertiaire antérieure au dépôt de l'Oligo-Miocène dans les monts Péloritains (Sicile)*. Note (*) de MM. **André Caire** et **René Truillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De nouvelles données micropaléontologiques permettent de situer exactement entre l'Yprésien et le Lutétien supérieur l'âge d'une phase tectonique qui a profondément affecté la bordure méridionale des monts Péloritains.

Nous avons précédemment signalé (1) l'importance, dans les monts Péloritains, d'une phase tectonique tertiaire antérieure au dépôt de la molasse oligo-miocène. L'âge de cette phase, que nous avons situé jusqu'à présent entre l'Yprésien et le dépôt de l'Oligo-Miocène, peut être précisé.

Rappelons la présence dans la région de Roccella Valdèmone à la Rocca Licopeti en WC 017007 (2) d'une masse calcaire, emballée dans les phyllades, dont la partie supérieure contient une microfaune yprésienne avec en particulier des *Cuvillierina*. Un autre lambeau de calcaire yprésien, situé au Nord-Nord-Ouest de la Rocca Licopeti en WC 012011, est surmonté par un conglomérat rouge à ciment calcaire, riche en débris de phyllades et de quartz. Ce conglomérat repose indifféremment sur les phyllades ou sur les calcaires yprésiens, sans être jamais emballé dans ces phyllades. Le ciment calcaire du conglomérat présente en lame mince : *Nummulites* cf. *aturicus*, *Num.* aff. *millecaput*, *Alveolina* sp., des Orthophragmines : *Discocyclina scalaris*, *Asterodiscus* et des débris de *Fabiania* (3).

Cette association est caractéristique du Lutétien supérieur. L'abondance du ciment calcaire, la richesse, l'homogénéité et le très bon état de conservation de la microfaune ainsi que la présence en d'autres points du même conglomérat rouge à ciment calcaire contenant la même microfaune avec des débris de *Fabiania*, nous permettent de repousser toute hypothèse de remaniement de microfaune et d'attribuer sans aucun doute un âge lutétien supérieur au conglomérat. Ainsi les grosses Nummulites qu'on observe, bien conservées, isolées dans le ciment phylliteux vers le sommet du conglomérat rouge sont, selon toute probabilité, en place. Le contact qu'on ne peut observer entre les calcaires yprésiens et le conglomérat rouge doit être un contact de transgression.

D'ailleurs cette transgression est encore plus nette à Scuola (4) où Santo Motta (5) décrit des calcaires bréchiques de l'Éocène moyen transgressifs sur les phyllades. Ces calcaires bréchiques contiennent également des débris de *Fabiania* et sont donc d'âge lutétien supérieur. En éboulis dans le Torrente San Venera, se trouvent de gros blocs de calcaires pétris de *Nummulites aturicus* avec des débris de *Fabiania* et quelques grains de quartz anguleux. Ainsi, les conglomérats rouges à ciment calcaire constituent un équivalent latéral des calcaires bréchiques de Scuola, et la phase tectonique, que Santo Motta a très bien étudiée et décrite dans les environs de Taormina où il lui attribua un âge compris entre l'Écocène

inférieur et l'Éocène moyen, est générale dans l'ensemble de la chaîne calcaire. Étant donnée l'importance des masses de Lias moyen, emballées dans les phyllades, qu'on observe entre Francavilla di Sicilia et la Portella Mandrazzi, ainsi que le brassage intense que les phyllades ont subi dans leur masse, il est probable que cette phase a affecté également l'ensemble des monts Péloritains. Cependant, ses effets en sont masqués soit par de puissants dépôts d'Oligo-Miocène, soit par la nappe du cristallin qui a chevauché postérieurement. La présence, dans les derniers mètres de calcaire yprésien à la Rocca Licopeti, de débris de phyllades et de quartz de plus en plus abondants indique que cette phase a débuté à l'Yprésien; son paroxysme étant compris entre l'Yprésien et le Lutétien supérieur. Les conglomérats rouges ne se sont donc pas déposés avant le paroxysme ([1]), mais à la suite de ce dernier. Ces conglomérats rouges se présentent le plus souvent en petits affleurements irréguliers transgressifs sur les phyllades, au-dessous du conglomérat oligo-miocène. Lorsqu'ils perdent leur couleur rouge ou leur ciment calcaire, il est parfois très difficile de les différencier du conglomérat oligo-miocène. Ils s'en distinguent localement par la nature des éléments, mais ceci n'est pas une règle générale car si à la Rocca Licopeti ils ne contiennent que des galets de phyllades et de quartz, à Novara di Sicilia et à Forza d'Agro ils sont composés en outre de galets de micaschistes, embréchites, pegmatites et granites.

Les conglomérats rouges ont probablement un équivalent latéral dans la formation de Piedimonte ([7]). Toutefois, la partie supérieure de cette formation est d'âge plus récent. Étant donnée la dispersion et l'irrégularité des affleurements du Lutétien supérieur sur les monts Péloritains, qu'il s'agisse de conglomérat ou de calcaire bréchique, il est logique d'envisager avec Santo Motta l'existence, avant le dépôt du conglomérat oligo-miocène, d'une phase érosive qui aurait profondément attaqué la couverture de Lutétien supérieur.

Il faut noter à cette époque la profonde opposition existant entre la bordure méridionale des monts Péloritains ([8]), qui présente un relief érodé, et la zone de dépôt de la formation de Piedimonte où la sédimentation se poursuit, sans aucune trace d'émersion, jusque dans l'Éocène supérieur.

(*) Séance du 4 mars 1963.

([1]) A. CAIRE et R. TRUILLET, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 188-189.

([2]) Carte topographique au 1/25 000e, feuille 262, IV, Nord-Ouest.

([3]) Ces déterminations sont dues à Mme M. Neumann.

([4]) Hameau situé 3 km à l'Ouest de Taormina en WB 222895 sur la carte topographique au 1/25 000e, Taormina, feuille 262, I, Sud-Ouest.

([5]) SANTO MOTTA, *Boll. Serv. Geol. Ital.*, 79, 1957, p. 427-437.

([6]) R. TRUILLET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 559-567.

([7]) R. TRUILLET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (sous presse), Note présentée le 3 décembre 1962.

([8]) Nous admettons que la limite géologique méridionale des monts Péloritains est constituée par la bordure Sud de la chaîne calcaire, c'est-à-dire par une ligne allant de Sant'Agata di Militello à Giardini.

(*Laboratoire de Géologie dynamique et Géographie physique, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Phénomènes de réactivation tectonique et tectonique de revêtement en Armorique.* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Les relations directionnelles du Paléozoique et du Briovérien. — L'étude de ces relations a permis à Dufrénoy d'établir la matérialité d'une coupure stratigraphique majeure au sein des « terrains de transition » de la France de l'Ouest (2). L'existence d'un écart angulaire entre le Briovérien et le Paléozoïque est, en effet, indiscutable à la périphérie de la Zone bocaine orientale (à l'Est du méridien de Bény Bocage), dans la partie moyenne du « synclinorium médian » (entre Collinée et Saint-Germain-sur-Ille), en bordure sud du bassin de Laval (notamment dans la région de Nuillé-sur-Vicoin). On le constate encore à la terminaison périclinale de tous les plis paléozoïques.

Cependant — et contrairement à une remarque de P. R. Giot [(3), p. 14] — Dufrénoy a fait observer qu'au Sud du bassin de Châteaulin « les deux terrains de transition » offraient « une direction presque commune » [(2), p. 255-256]. De part et d'autre de Gourin l'orientation des affleurements du poudingue briovérien est effectivement conforme à celle de la crête du Grès armoricain de la Montagne Noire. L'accord directionnel n'est pas moins évident en Bretagne méridionale et sud-orientale ou en Anjou : les synclinaux de Martigné-Ferchaud, de Segré et de Saint-Julien-de-Vouvantes présentent la direction « angevine » des schistes de Rennes ou du Lion d'Angers. Dans la région de la Gacilly (entre la Roseliòre et le château de l'Ermitage), comme dans la région de Vern d'Anjou (entre le château des Aulnais et l'Ouvrardière), nous avons pu suivre, sur plusieurs kilomètres, les traces parallèles du poudingue de base de la série pourprée bretonne et du poudingue de Gourin-Loiré. En Normandie, l'axe de la partie occidentale de la Zone bocaine est orienté Nord-Sud-Ouest - Est-Nord-Est comme les bandes de phtanites de la région de Coutances. Enfin, dans les contrées où les directions « normande » et « angevine » du socle briovérien se recoupent, les plis de la couverture se disposent eux-mêmes suivant ces deux directions : ainsi entre Néant et Janzé ou dans le bassin de Vitré.

Il y a donc lieu de penser que les déformations imposées, par les mouvements hercyniens, à la série paléozoïque discordante furent, dans certaines régions, étroitement contrôlées par le rejeu des axes tectoniques hérités du cycle orogénique cadomien.

2. Les phénomènes de réactivation tectonique. — Nous en avons exposé le principe en 1957 [(6a), (6b)], mais il est nécessaire d'aménager les schémas proposés à cette occasion pour tenir compte des données

recueillies au cours des dernières années. Nous venons, pour notre part, d'attribuer chacune des deux directions fondamentales du bâti briovérien à une phase de plissement : la direction Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est à la phase « normande », la direction Nord 100° à Nord 110-115° Est à la phase angevine (6c). Les effets de l'une et l'autre phases se sont superposés dans la partie nord du massif armoricain, tandis que la partie sud n'aurait été intéressée que par la seule phase angevine. L'étude détaillée des phénomènes de migmatisation et de granitisation associés à chaque phase reste à faire, mais il semble qu'une part prépondérante doive être reconnue à la phase angevine et que les phénomènes en question aient eu plus d'ampleur au Nord (granites de la Hague, diorite de Coutances, granites normano-manceaux) qu'au Sud (granite de Lanvaux ?).

Le socle post-cadomien ne présentait donc pas les mêmes propriétés mécaniques dans toute son étendue : si les régions les moins vigoureusement plissées et les moins largement touchées par le métamorphisme et la granitisation demeuraient aptes à réagir souplement à de nouvelles contraintes, les parties les plus fortement indurées constituaient des môles rigides que les efforts dynamiques ultérieurs allaient gauchir ou briser.

Le style des déformations de la couverture paléozoïque exprime admirablement ces deux formes opposées du comportement de son substratum.

3. LE STYLE DE REVÊTEMENT EN ARMORIQUE. — 1° *Les plis de revêtement de la Bretagne sud-orientale et de l'Anjou.* — L'accord directionnel entre les plis de la couverture et les terrains briovériens est assez étroit, à l'échelle régionale, pour que l'existence de la discordance infra-paléozoïque ait longtemps passé inaperçue dans ces contrées. Nous pensons que les plis hérités de la phase angevine (Briovérien supérieur) ont rejoué à l'époque hercynienne (singulièrement lors des phases « bretonne » et « sudète » de ce cycle orogénique) et que la couverture discordante, mécaniquement solidaire du socle, a réagi à ces sollicitations en épousant la direction des plis réactivés.

En nous appuyant sur des cas théoriques simples, nous avons tenté, en 1957, de reconstituer certains aspects du phénomène [(6b), p. 326 et 330]; mais si le principe du raisonnement nous paraît devoir être conservé, nous ne songeons pas à enfermer tout le phénomène en des schémas aussi élémentaires. Nous pensons d'ailleurs que l'anisotropie mécanique du bâti briovérien — dont A. Dufrénoy [(2), p. 255] et L. Frapolli (4) avaient pressenti l'intérêt — s'est manifestée dès l'époque de la mise en place de la série paléozoïque et que des rides et des sillons d'orientation angevine ont apparu très tôt qui ont morcelé, à divers moments, l'aire de sédimentation en bassins distincts.

La tectonique de revêtement issue de cette évolution complexe est donc fort différente, dans son principe et dans son expression, des tectoniques de couverture associées aux chaînes alpines, ainsi que P. Fallot l'a fait remarquer (3).

2° *Les failles inverses du bocage normano-manceau.* — Le comportement original de ce domaine s'explique : le substratum briovérien avait été induré à la fois mécaniquement (par les effets cumulés des phases normande et angevine) et pétrographiquement (par la montée des granites, lors de la phase angevine); il s'est rompu, sous l'effet des contraintes hercyniennes, en une série de voussoirs chevauchants qui ont embouti la couverture discordante et l'ont débitée à l'emporte-pièce. Le style très particulier des synclinaux bocains exprime bien ce mode de réaction du socle.

Bien qu'il fut partisan de l'âge hercynien des granites [([1a]), p. 890, note ([1])], A. Bigot voyait lui-même dans cette « structure imbriquée » le résultat de déplacements suivant des plans de chevauchements « analogues aux *thrust-planes* des Highlands d'Écosse » [([1b]), ([1c]), ([1d])].

CONCLUSION. — Entre les déformations souples du Segréen et les déformations brisantes du bocage normano-manceau il y a naturellement toute une gamme de types intermédiaires dans lesquels la faille et le pli se conjuguent suivant des modes multiples; mais il est clair que partout, du Cotentin à la Gâtine parthenaise et de la presqu'île de Crozon à la forêt d'Écouves, le socle briovérien a joué un rôle décisif dans le comportement tectonique de sa couverture paléozoïque.

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) A. BIGOT : *a. Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 4, 1904, p. 944-947; *b. Ibid.*, 4e série, 9, 1909, p. 667; *c. Comptes rendus*, 157, 1913, p. 1185; *d. XIIIe Cong. Géol. Int.*, 1922, p. 381-386.

([2]) A. DUFRÉNOY, *Annales des Mines*, 3e série, 14, 1838, p. 213-258 et 351-398.

([3]) P. FALLOT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 14, 1944, p. 99-102.

([4]) L. FRAPOLLI, *Ibid.*, 2e série, 2, 1844-1845, p. 517-568.

([5]) P. R. GIOT, *Ibid.*, 5e série, 18, 1948, p. 3-14.

([6]) CL. KLEIN : *a. Bull. Ass. Géog. Fr.*, nos 263-264, 1957, p. 29-39; *b. Norois*, no 15, 1957, p. 305-332; *c. Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2196.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *La genèse des lamprophyres et des laves spilitiques dans le massif du Pelvoux (Alpes du Dauphiné).* Note (*) de M. **Jean-Louis Tane**, transmise par M. Léon Moret.

Les filons de lamprophyres du massif du Pelvoux sont bien le trait d'union entre les coulées spilitiques superficielles et les réservoirs basaltiques de la profondeur.

Il y a plus d'un demi-siècle qu'on connaît dans les Alpes françaises des gisements de lamprophyres et des gisements de laves spilitiques. Les premiers consistent en filons qui recoupent des terrains primaires essentiellement cristallins, les seconds consistent en coulées intercalées entre des terrains secondaires sédimentaires.

La presque totalité de ces gisements est consignée dans le seul massif du Pelvoux et P. Termier transposa sur le plan de la pétrogenèse ce rapprochement géographique des deux groupes de roches en interprétant les lamprophyres comme la forme filonienne du volcanisme spilitique (1893).

Sur le terrain, la matérialisation du phénomène n'apparaît pas, c'est-à-dire, qu'on n'observe pas de passage continu entre filons lamprophyriques et coulées spilitiques, mais, ce passage continu peut fort bien exister sans qu'il soit visible à l'affleurement, de sorte que l'interprétation de P. Termier ne retire ni profit ni dommage de cette observation négative.

Si, à l'œil nu, les échantillons prélevés dans les coulées ressemblent assez bien aux échantillons prélevés dans les filons, il n'en va plus de même en lame mince; et c'est seulement l'étude microscopique qui a permis de qualifier les uns de lamprophyriques et les autres de spilitiques. Lorsqu'il eut pris connaissance de cette dualité pétrographique, P. Termier (1) abandonna son idée première de rapporter à un même cortège volcanique des roches aussi peu semblables (1900).

C'était admettre pour principe que le remplissage d'une cheminée volcanique doit être nécessairement identique (ou tout au moins très comparable) au matériau que cette cheminée a pu vomir sous forme de coulées.

Précisément, c'est ce principe d'identité que nous croyons devoir mettre en cause car il n'est pas certain qu'il s'applique au cas du volcanisme spilitique. Essayons en effet de concilier les observations suivantes :

Observation A : les laves spilitiques sont caractéristiques des régions orogéniques où elles affectent préférentiellement les mers ou les bordures de mers.

Observation B : ces laves ne contiennent que des minéraux hydrothermaux.

Observation C : ces minéraux sont primaires (M. Vuagnat, 1949) (2).

L'observation B implique que le phénomène de spilitisation doit avoir lieu en présence d'eau. L'observation A permet d'envisager qu'il s'agit

de l'eau des mers des régions orogéniques. Enfin, l'observation C indique que la spilitisation des laves s'opère avant leur épanchement : ce qui exige un réservoir d'eau en profondeur.

Les conséquences de A et de C ne sont contradictoires qu'en apparence. En effet, il suffit d'admettre que l'eau mise en réserve dans le socle ait une origine marine pour que la contradiction disparaisse. Or le fait n'est pas impossible, car dans les régions orogéniques se produisent fréquemment des fissures qui, dans la mesure où elles s'ouvrent sur un fond de mer mais ne descendent pas jusqu'aux poches magmatiques, ont nécessairement pour conséquence d'entraîner de l'eau en profondeur.

Lorsque, dans un stade orogénique plus avancé, ces fissures crèvent les poches magmatiques, le magma qui se trouve ainsi libéré peut traverser une zone aquifère avant de s'épancher en surface.

Nous partirons du principe actuellement admis que ce magma initial est à potentiel basaltique. Son passage dans la zone aquifère le fait passer de l'état de basalte entièrement fondu à l'état d'un basalte dont une fraction peut être mise en solution de sorte qu'une nouvelle condition entre en jeu : l'inégale solubilité des différents oxydes en fonction de la température.

On sait que la baisse de température d'une solution basaltique entraîne les précipitations de MgO, $K_2O$, CaO avant celles de $Na_2O$, $SiO_2$ et $Al_2O_3$ (J. T. Iyama, 1961) ([3]).

Sur le plan volcanologique, la baisse de température s'effectue progressivement entre le réservoir magmatique et l'extrémité des coulées, la diminution étant brutale au point précis de l'émission c'est-à-dire, entre le stade filonien et le stade de l'épanchement en coulées.

Si l'on reprend l'exemple du Pelvoux, où les filons sont lamprophyriques et les coulées spilitiques, on a bien semble-t-il une illustration du mécanisme invoqué ci-dessus puisque les lamprophyres sont particulièrement riches en MgO, $K_2O$, CaO (biotite, feldspaths potassiques, feldspaths calciques) et les coulées riches en $Na_2O$, $SiO_2Al_2O_3$ (albite et quartz).

Pour toutes ces raisons, nous pensons donc que le principe d'identité, admis implicitement par P. Termier ne s'applique probablement pas au volcanisme spilitique.

Nous revenons ainsi à la première idée de cet auteur, qui paraît être aussi l'idée de P. Bellair (1948) ([4]), à savoir que *les lamprophyres du Pelvoux représentent bien la forme filonienne du volcanisme spilitique.*

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) P. Termier, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 900.

([2]) M. Vuagnat, *Arch. des Sc. phys. et Nat. de Genève*, 154e année, 2, fasc. 2, 1949, p. 223-236.

([3]) J. T. Iyama, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 84, nº 2, 1961, p. 187.

([4]) P. Bellair, *Pétrographie et tectonique des massifs centraux dauphinois* (*Thèse mém. carte géol. France*, 1948).

(*Laboratoire de géologie-minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Expérience d'usure de grains de quartz.* Note (*) de M. **Horst E. Schneider**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Après 20 000 km de trajet, dont 10 000 à 0,5 m/s et 10 000 à 2,2 m/s, à sec des grains de quartz anguleux deviennent émoussés-mats et leur indice d'émoussé passe de 0,045 à 0,213; des émoussés-luisants deviennent mats et leur indice passe de 0,323 à 0,375; dans l'eau, des non-usés deviennent émoussés-luisants et leur indice passe de 0,045 à 0,105. La nature du quartz (facettes de néogenèse, etc.) intervient.

*But.* — Les définitions relatives à la morphoscopie des grains de quartz sédimentaires (Cailleux, 1942) [1] : non-usés (NU), émoussés-luisants (EL), ronds-mats (RM) et ronds-mats sales (RS), constituent le point de départ de recherches dont le but est l'obtention par voie expérimentale des différents types de grains reconnus. En outre, si l'expérimentation permet de préciser les facteurs entrant en jeu, elle conduit également à des résultats quantitatifs.

*Méthode.* — Le dispositif utilisé comprend cinq tambours en tôle de zinc, destinés à recevoir les grains de quartz dont le diamètre est compris entre 0,5 et 2 mm. Les tambours sont mobiles autour d'un axe horizontal et entraînés par un moteur électrique équipé d'un réducteur de vitesse. Les expériences réalisées à sec ou en suspension aqueuse, ont porté sur 100 g de matériel, exception faite pour le sable de plage de Rio-de-Janeiro disponible seulement en quantité limitée (10 g). Le volume d'eau utilisé variait de 200 à 300 ml par tambour. Quant à l'origine du matériel étudié, le lot I est formé de grains de quartz provenant du Grès bigarré supérieur de la Sarre. Le quartz secondaire entourant les grains présente des facettes de recristallisation typiques. Le lot II est un sable provenant de la plage de Praia Vermelha à Rio-de-Janeiro. Le lot III comprend des grains obtenus par le broyage mécanique d'un échantillon de quartz filonien provenant des chloritoschistes du massif pélagonien de la Thessalie (Grèce).

*Résultats.* — Lors des premières expériences, exécutées à vitesse réduite (0,50 m/s), l'effet d'usure s'est révélé infime. Après un parcours à sec de l'ordre de 10 000 km, les grains anguleux au départ, ne présentaient qu'un faible émoussé et les grains émoussés-luisants de Rio, un dépoli minime. En outre sur les grains anguleux roulés dans l'eau on ne remarquait qu'un soupçon de polissage. Afin d'obtenir rapidement des effets plus marqués, la vitesse a été portée à 2,20 m/s. Dans ces conditions et après 10 000 nouveaux kilomètres, l'émoussé a subi un accroissement nettement visible et par conséquent mesurable, cela pour l'ensemble des lots soumis à l'expérience (*voir* tableau). Pour les grains roulés à sec l'indice d'émoussé de premier ordre $2\,r_1/L$ (Cailleux, 1947, 1959) [(2), (3)] est plus élevé que celui des grains roulés dans l'eau. La valeur maximale a été obtenue pour les grains du quartz filonien, fortement anguleux au départ. Ce résultat

expérimental vient confirmer un fait déjà reconnu antérieurement, à savoir que l'usure des fragments anguleux se produit surtout au début de leur transport.

*Variations expérimentales de l'indice d'émoussé.*

| | Indice d'émoussé $\frac{2\,000\,r_1}{L}$ (moyenne). | | |
|---|---|---|---|
| | | Après 20 000 km | |
| | Originel. | dans l'eau. | à sec. |
| I. Grès bigarré supérieur, Sarre....... | 275 | 330 | 375 |
| II. Sable de plage, Rio-de-Janeiro...... | 323 | - | 376 |
| III. Quartz filonien broyé, Grèce........ | 045 | 105 | 213 |

L'effet de frottement est particulièrement net sur les grains traités à sec. C'est ainsi qu'un dépoli très marqué caractérise à la fin la surface des grains primitivement EL de Rio (*fig.* 4 et 5), de même que celle des grains de quartz filonien (*fig.* 3). L'effet moindre observé sur les grains du Grès bigarré est vraisemblablement dû à une résistance plus grande du quartz secondaire. Cette observation semble confirmée par le fait qu'après transport dans l'eau, les grains du Grès bigarré ne portent pas de traces visibles de polissage.

Les fragments de quartz filonien, par contre, montrent après transport aquatique, un léger aspect EL (surtout les parties saillantes des grains) (*fig.* 2). Il est donc fort probable que la nature des quartz, leur forme, l'état originel de leur surface, la présence ou l'absence de fissures et d'inclusions microscopiques conditionnent leur comportement lorsqu'ils sont l'objet d'un processus d'abrasion.

Bien que les expériences entreprises soient loin de reproduire des conditions de transport en milieu naturel, il est déjà possible d'en tirer quelques conclusions d'ordre général :

1. L'usure des grains de quartz est fonction de la vitesse.

2. L'usure est plus intense dans le cas d'un transport à sec que dans celui d'un transport dans l'eau.

### Explication des figures.

Fig. 1. — Quartz filonien, fragments non-usés.

Fig. 2. — Quartz filonien après transport dans l'eau, léger EL.

Fig. 3. — Quartz filonien après transport à sec, formation de RM.

Fig. 4. — Sable de plage (Praia Vermelha), grains EL.

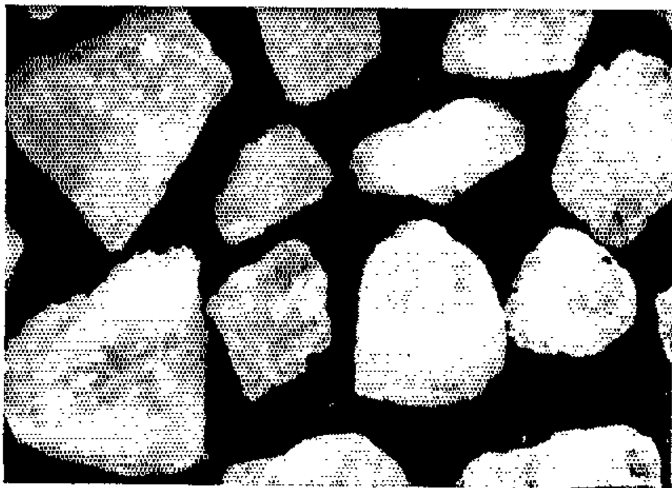
Fig. 5. — Sable de plage (Praia Vermelha) après transport à sec, formation de RM.

EL, Émoussé-luisant; RM, Rond-mat.

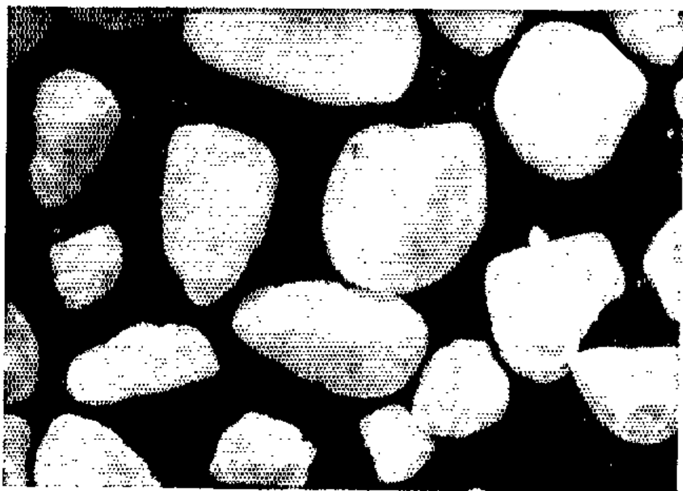
L'échelle est valable pour toutes les photos.



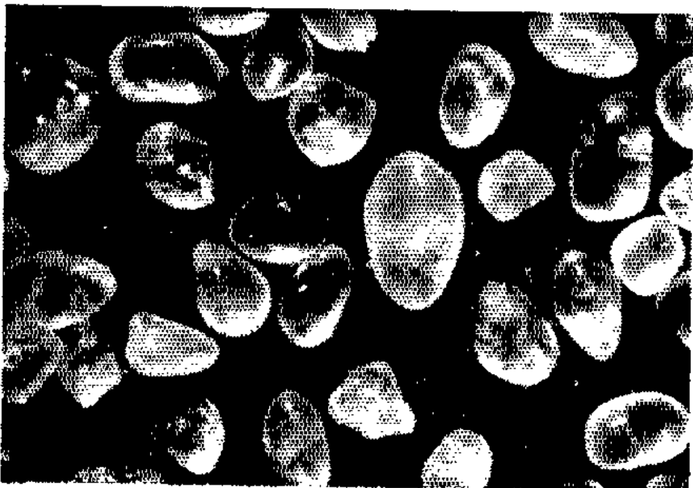
1



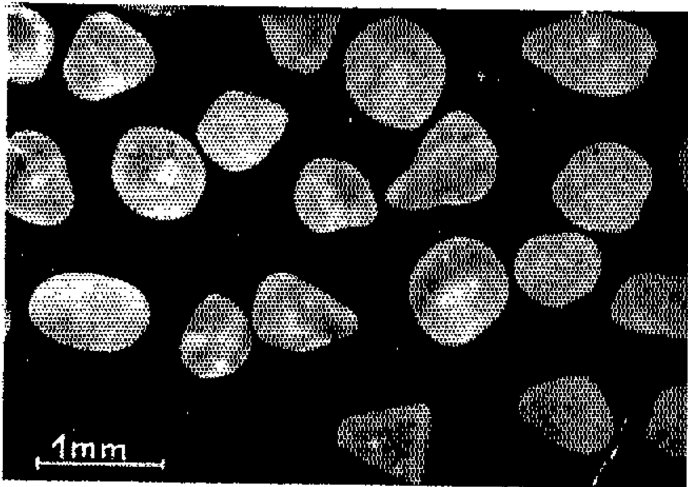
2



3



4




5

3. Le transport à sec (donc comparable au transport éolien) donne naissance à des grains ronds-mats.

4. Le transport dans l'eau conduit à la formation de grains émoussés-luisants.

5. La nature du quartz semble intervenir dans le processus d'usure.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) A. Cailleux, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 21, n° 46, 1942, p. 1-176.

(2) A. Cailleux, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, nos 13-14, 10 novembre 1947, p. 251-252.

(3) A. Cailleux et J. Tricart, *Initiation à l'étude des sables et des galets*, 1, C. D. U., Paris, 1959.

(*Institut de Géologie de l'Université de Sarrebruck.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Contribution à l'étude d'échantillons de sondages sous-marins.* Note (*) de M. **Louis Martin**, présentée par M. Jacques Bourcart.

J'ai effectué l'étude sédimentologique fine de 14 échantillons provenant d'une carotte prélevée à — 2 250 m (42°53'5"N et 5°59'E), dans le « delta » de la rivière sous-marine de Toulon, échantillons qui m'ont été confiés par le Professeur J. Bourcart.

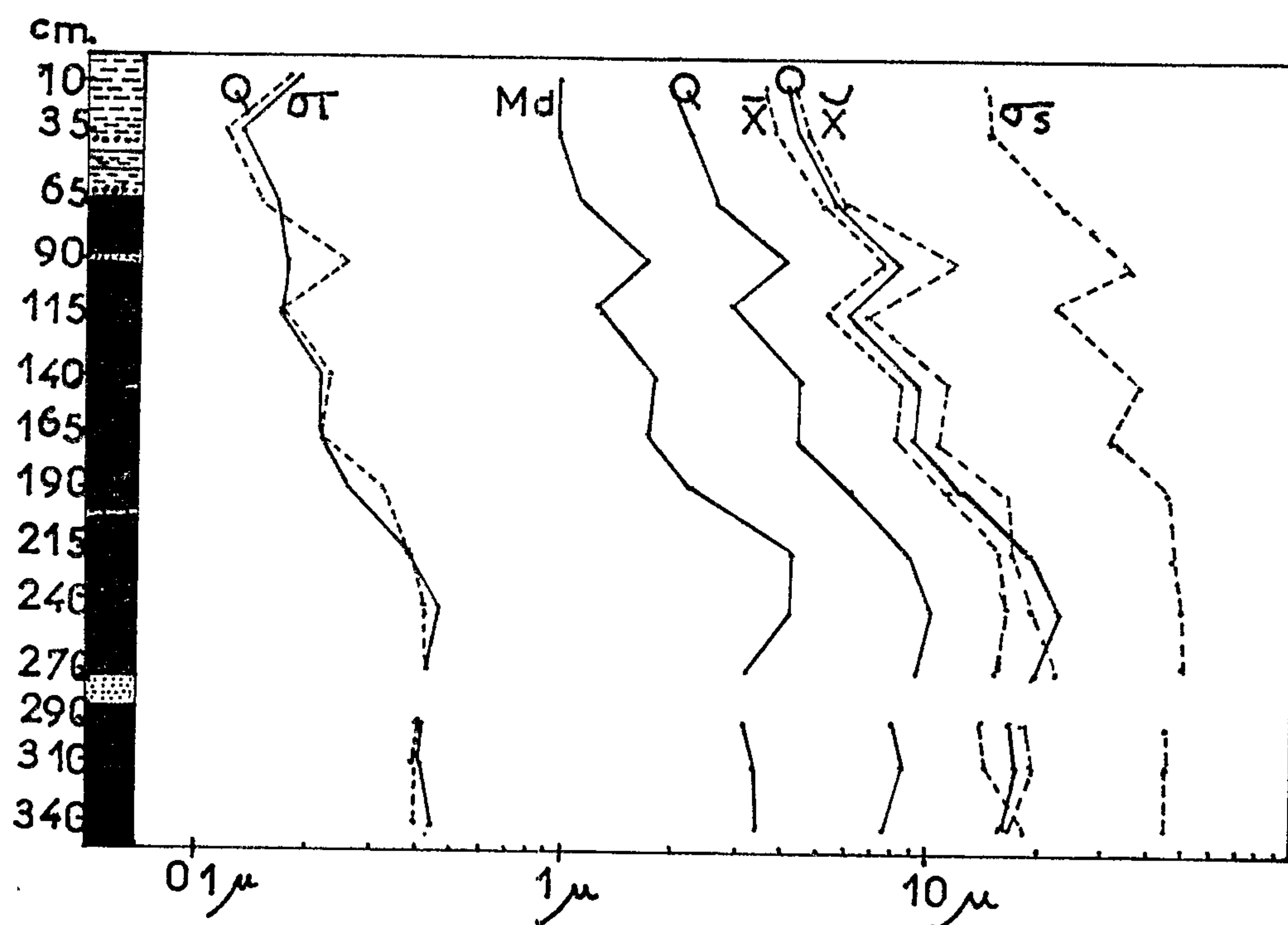
Sur une coupe de la carotte, on peut noter la présence d'intercalations sableuses dont l'une située à 270 cm de la surface mesure 15 cm. Leur existence ne semble pouvoir s'expliquer que par des courants de turbidité (J. Bourcart, L. Dangeard, J.-M. Peres).

*Étude granulométrique.* — Les analyses ont été effectuées par la méthode de la pipette raccourcie (A. Rivière, 1948). L'interprétation en a été faite par la méthode des indices [(1), (2), (3)] et une méthode nouvelle récemment indiquée par M. et A. Rivière (4).

Des sédiments les plus profonds (les plus anciens), aux plus superficiels (les plus récents) on observe l'évolution suivante. Du bas de la carotte (profondeur : 350 cm), jusqu'aux niveaux 52 et 48 (profondeur : 270 et 240 cm) la grosseur moyenne des particules augmente. Les courbes qui, au début, correspondaient à des fonctions granulométriques à peu près « logarithmiques » s'infléchissent, leur granulométrie devient « parabolique », ce qui correspond à un sédiment moins évolué. Il est probable que cette variation marque une diminution de la profondeur correspondant vraisemblablement à une baisse du niveau des mers. La distance séparant le lieu de sédimentation du rivage diminuant, l'agitation se fait sentir davantage sur la pente et le plateau continental et met en suspension des éléments plus grossiers qui peuvent être entraînés par les courants de turbidité. Du niveau 43 (profondeur : 215 cm) jusqu'au sommet de la carotte, la grosseur moyenne des particules varie en sens inverse et diminue progressivement malgré une augmentation temporaire au niveau 18 (profondeur : 90 cm). Cette dernière variation est due à l'intercalation d'un petit lit sableux (le seul dont je possédais un échantillon). Au-dessus du niveau 43 (profondeur : 215 cm) les courbes qui correspondent d'abord à des fonctions granulométriques « paraboliques » ont tendance à se redresser au fur et à mesure que la fonction granulométrique redevient « logarithmique » et même « hyperbolique », pour la partie supérieure du domaine granulométrique qui présente donc une granulométrie beaucoup plus évoluée. La partie supérieure de la carotte semble donc correspondre à une augmentation de la profondeur et du trajet des « rip-currents ». La dimension moyenne des particules dimi-

nuant au fur et à mesure que la profondeur augmente, ce qui tend en principe à diminuer l'agitation moyenne sur la pente et le plateau continental.

J'ai groupé sur un même graphique, en portant en ordonnées les profondeurs et en abscisses les diamètres, les paramètres classiques : $Q_1$, $Q_2$, $M_d$, $x$ et $Q_a$ (écart interquartile arithmétique) et les nouveaux $x$ (mode), $\sigma_s$ (écart type supérieur), $\sigma_i$ (écart type inférieur). Nous pouvons très facilement, sur ce graphique, suivre l'évolution décrite précédemment (*fig.* 1).




Les variations granulométriques peuvent donc s'expliquer par l'interférence de deux phénomènes : courants de turbidité et variations du niveau de la mer.

*Étude des minéraux argileux.* — Les déterminations ont été effectuées au diffractomètre, après avoir fait subir aux échantillons les traitements classiques. J'ai pu ainsi mettre en évidence les minéraux suivants :

— Illite *sensu lato.*

— Montmorillonite, surtout montmorillonite de sodium, puisque les échantillons bruts donnent toujours un pic obtus aux environs de 12 Å.

— Kaolinite.

— Chlorite.

Celle-ci existe sous deux formes. La première ne conserve après cuisson à 530° que la raie à 14 Å. Elle est peut-être due à une néogenèse, soit dans les sols continentaux, soit *in situ* comme cela semble se produire dans une carotte prélevée plus à l'Est. La seconde conserve toutes ses raies

après cuisson à 530°. Elle est plus probablement d'origine détritique. On notera d'ailleurs que cette chlorite détritique n'apparaît que sous le lit sableux de 15 cm (profondeur : 270 cm), ainsi que dans l'échantillon 23 (profondeur : 115 cm) situé lui aussi sous un lit sableux.

*Dosages chimiques.* — Les minimums de $CaCO_3$ sont situés à des niveaux où la dimension moyenne des particules est la plus forte et où les matériaux détritiques sont le plus abondants.

Le fait qu'il y ait un maximum de magnésium, dans la partie grossière du sédiment, est sûrement dû à ce que les éléments chloriteux plus abondants sont attaqués par le lavage acide assez violent que nous avons fait subir aux échantillons.

Les faibles pourcentages en fer étant liés aux plus grandes dimensions moyennes des particules, il est probable que la plus grande partie du fer doit se trouver sous forme d'hydroxyde ou d'hydrotroïlite adsorbés par les particules argileuses.

*Étude microscopique.* — Pour confectionner des plaques minces dans les vases, j'ai, sur les conseils de A. Rivière, commencé par dessaler les échantillons par électrodialyse en évitant toute manipulation. Ce procédé présente l'avantage de ne pas modifier la position relative des divers éléments. J'ai ensuite utilisé une méthode de consolidation due à J. Debyser (5). L'étude en plaque mince présente l'avantage de montrer les minéraux en place et permet de faire certaines différenciations impossibles avec les autres méthodes. Ainsi, sur une carotte prélevée en face de Nice, j'ai pu, avec les conseils de P. Brousse, mettre en évidence du quartz de néoformation et des chlorites de néogenèses probablement en relation avec la présence simultanée de verres volcaniques (6).

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 155.

(2) A. Rivière, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1389.

(3) A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952, p. 148.

(4) A. Rivière, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3396.

(5) J. Debyser, *Revue I. F. P.*, 4, 1957.

(6) A. Rivière, *Congrès géologique d'Alger*, 1952.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Les Néanderthaliens du Jebel Irhoud (Maroc).* Note (*) de M. **Émile Ennouchi**, présentée par M. Camille Arambourg.

Découverte d'ossements appartenant à un deuxième crâne néanderthalien dans le gisement du Jebel Irhoud, accompagnés d'une importante industrie levalloiso-moustérienne et d'un foyer.

J'avais annoncé, dans une Note précédente ([1]), la présence, au Jebel Irhoud, de restes fossiles d'un Homme ancien à traits typiquement néanderthaliens.

Depuis lors, les débris d'un nouveau crâne accompagnés, cette fois, d'une industrie importante et d'un foyer en place, ont été recueillis dans le même gisement.

Les nouveaux ossements comprennent à peu près tous les éléments de la moitié gauche d'un crâne, limitée en avant par la suture métopo-sagittale non synostosée et s'étendant en arrière jusqu'à la région basilaire et au *foramen magnum.*

Un peu plus tard, d'autres éléments appartenant vraisemblablement à ce même crâne — notamment la moitié droite d'un frontal — ont été recueillis encore au même point. Au premier examen ce second crâne ne paraît pas différer du premier et fera l'objet d'une description ultérieure.

Tous ces ossements, noircis par le feu et en partie calcinés, se trouvaient près d'un foyer apparemment en place. Nous avions eu déjà l'occasion, au cours d'une visite effectuée avec M. Arambourg, de constater, dans le gisement, la présence d'ossements calcinés d'animaux, ce qui laissait prévoir la probabilité d'un habitat humain au voisinage.

Enfin, près de ce second crâne étaient rassemblés les éléments d'une abondante industrie lithique en silex, de facture levalloiso-moustérienne, ainsi que l'a précisé le Professeur Balout à qui ces objets ont été soumis. Depuis cette trouvaille de nombreuses autres pierres taillées de même facture (leur nombre atteint plus d'une centaine actuellement), parmi lesquelles quelques rares spécimens en quartzite, n'ont fait que confirmer ces premières constatations.

Au voisinage de ces objets, il existait de nombreux débris d'œuf d'un grand Oiseau, différent de l'Autruche, et qui est peut-être la grande Outarde (*Otis tarda*), ou une forme quaternaire voisine. La présence de ces œufs, qui ont pu servir de récipients, confirme la probabilité d'un habitat humain en place.

*En conclusion,* tous ces documents prouvent que :

1° le gisement du Jebel Irhoud n'est pas, comme je l'avais cru, un remplissage éluvien de fente, et qu'il s'agit incontestablement d'un habitat humain en place, avec foyer, débris de cuisine et, selon M. Balout, atelier de taille;

2° l'âge de ce gisement, d'après sa faune et son industrie lithique, est indiscutablement Pléistocène moyen et paraît correspondre à celui des niveaux profonds des grottes de Kifan bel Ghomari, de Taforalt ou de Tanger, au Maroc;

3° la coexistence, jamais observée encore en Afrique, d'une faune, d'une industrie et de restes humains de cet âge fait du gisement du Jebel Irhoud l'un des sites préhistorique les plus importants du Maghreb;

4° enfin, et fait capital, la présence d'un Néanderthalien incontestable confirme que les représentants de cet avant-dernier stade évolutif de l'Humanité sont étroitement liés en Afrique, où on les rencontre pour la première fois, aux industries du Pléistocène moyen, levalloiso-moustériennes, de même qu'en Europe et au Proche-Orient.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4330.

(*Laboratoire de Géologie-Paléontologie, Faculté des Sciences, Rabat.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les flux d'eau en mer de Corail entre la Nouvelle-Calédonie et Norfolk.* Note (*) de M. **Henri Rotschi**, présentée par M. André Gougenheim.

Il existe, entre la Nouvelle-Calédonie et l'île Norfolk, une zone de convergence des courants. L'évaluation des flux d'eau entre 23°S et 29°S, à travers le méridien 167°,30 E, montre qu'en juin 1958 et en novembre 1961, 6.10⁶ m³/s et 9.10⁶ m³/s respectivement sortaient de la mer de Corail, tandis que 9,6.10⁶ m³/s pénétraient dans cette mer en mai 1959. Un bilan des transports au Nord et au Sud de la Nouvelle-Calédonie est présenté.

De 1958 à 1961, trois croisières océanographiques se sont déroulées entre la Nouvelle-Calédonie et l'île Norfolk, dans le but d'étudier la dynamique géostrophique de cette zone qui est, pour les eaux originaires du Pacifique central, une voie d'accès à la mer de Corail. Ces trois croisières, dont la liste est donnée dans le tableau I, ont mis en évidence la quasi-permanence, tout au moins entre mai et novembre, d'une convergence tropicale qui avait été signalée antérieurement (¹).

TABLEAU I.

| Année. | Mois. | Croisière. | Navire. | Nombre de stations. | Zone étudiée. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1958 | Juin......... | Bounty | *Tiare* | 14 | 22-29° S<br>166-172° E |
| 1959 | Mai.......... | Choiseul | *Orsom* III | 29 | 20-27° S<br>162-173° E |
| 1961 | Novembre.... | France | *Dunkerquoise* | 29 | 23-29° S<br>166-172° E |

Cette convergence tropicale dont la position varie au cours de l'année, n'est pas nécessairement limitée au Sud du Tropique du Capricorne (*fig.* 1). Par exemple, au cours des croisières « Astrolabe » de l'*Orsom III* et « Bounty » du *Tiare*, qui se sont déroulées en mai-juin 1958, elle s'étendait jusque vers 20°S, entre la Nouvelle-Calédonie et les Nouvelles-Hébrides. Par contre, il semble que ce soit un phénomène fortement établi, puisque les topographies dynamiques des couches profondes par rapport à 1 000 dbar sont identiques à celle de la surface.

On rencontre donc, quelque part entre la Nouvelle-Calédonie et l'île Norfolk, un renversement des flux d'eau qui portent vers l'Ouest au voisinage de la Nouvelle-Calédonie, et vers l'Est plus au Sud. A la longitude de 167°30E par exemple, la limite entre les courants d'Ouest et d'Est était voisine de 26°S en juin 1958 et en novembre 1961, alors qu'elle était proche de 24°S en mai 1959.

Le bilan des transports à travers ce méridien, de la surface à 1 000 dbar (radiale A, *fig.* 1), entre la Nouvelle-Calédonie et l'île Norfolk, est résumé dans le tableau II.

TABLEAU II.

| Année. | Mois. | Croisière. | Latitudes extrêmes. | Longitudes extrêmes. | Longitude moyenne. | Transport vers l'Ouest dans les mille premiers mètres ($10^6$ m³/s). |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1958 | Juin....... | Bounty | 22°23 S<br>28°46 | 167°40 E<br>167°56 | 167°48 E | — 9 jusqu'à 300 m<br>3 de 300 à 1 000 m |
| 1959 | Mai........ | Choiseul | 22°13 S<br>27°04 | 167°25 E<br>167°03 | 167°14 E | — 0,5 jusqu'à 50 m<br>6,5 de 50 à 1 000 m |
| 1961 | Novembre... | France | 23°27 S<br>28°15 | 166°56 E<br>169°00 | 168° E | — 10 jusqu'à 500 m<br>1 de 500 à 1 000 m |

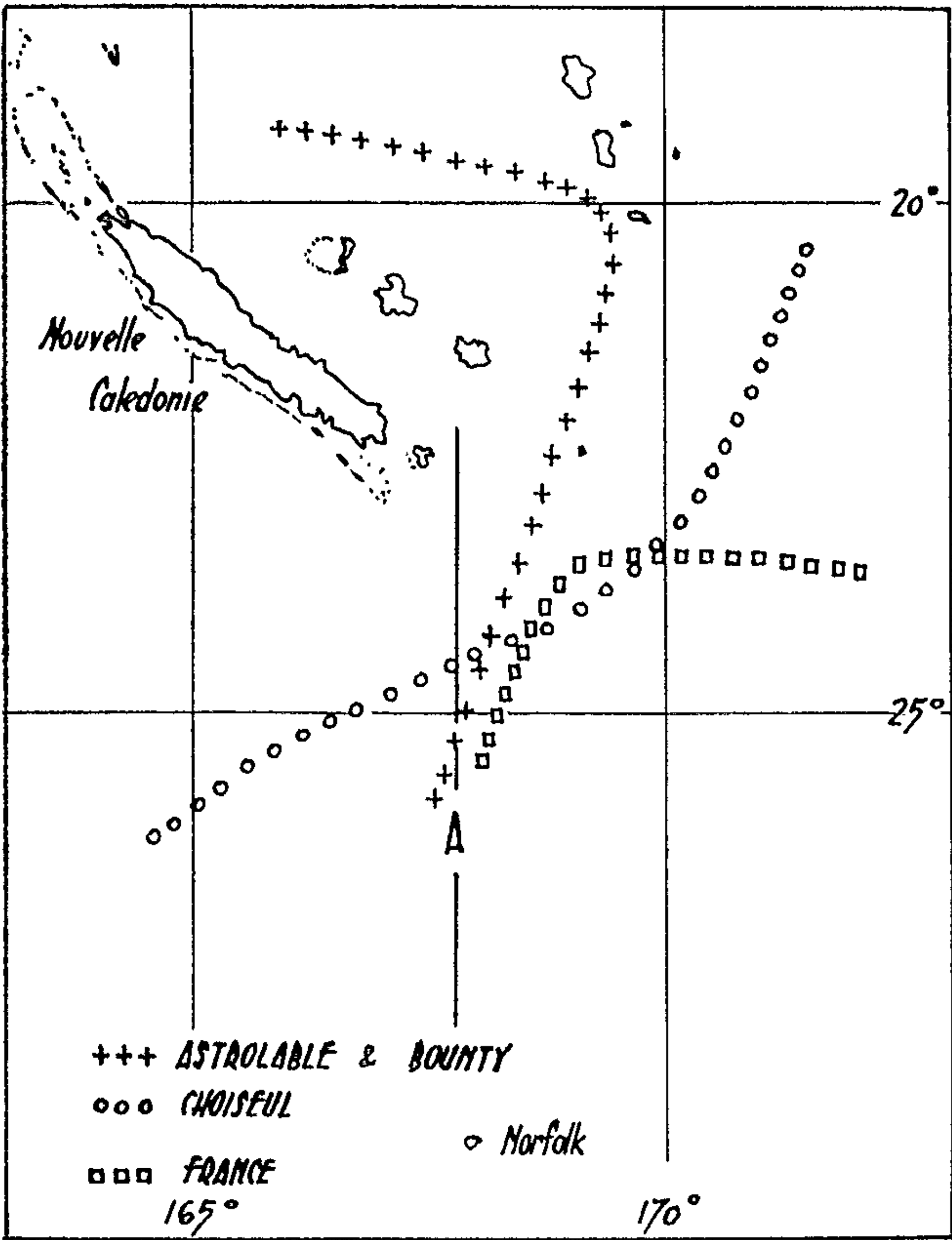



Fig. 1

Position de la zone de convergence des courants en Mai ooo, Juin +++ et Novembre ooo

Sur les trois croisières, deux se soldent par un transport global vers l'Est. Ce sont la croisière « Bounty » au cours de laquelle le flux dans les mille premiers mètres est de $6.10^6$ m³/s, et la croisière « France » qui donne un déplacement de $9.10^6$ m³/s. Il faut noter toutefois que le flux

portant vers l'Est est limité aux 300 premiers mètres en juin 1958, et aux 500 premiers mètres en novembre 1961 ; dans les couches plus profondes, les transports qui sont respectivement de $3.10^6$ m$^3$/s et de $1.10^6$ m$^3$/s se font vers l'Ouest.

Par contre, la croisière « Choiseul » révèle un transport global vers l'Ouest de $6.10^6$ m$^3$/s, les courants géostrophiques dans les 50 premiers mètres provoquant un déplacement vers l'Est de $0{,}5.10^6$ m$^3$/s.

En définitive, il semble, en ce qui concerne la pénétration en mer de Corail d'eau du Pacifique central Sud, que contrairement à ce qui fut observé au Nord de la Nouvelle-Calédonie [2], la zone de la convergence tropicale soit plutôt une région de sortie d'eaux originaires du centre de la mer de Corail ou même de la mer de Tasman. Ceci est d'autant plus vrai que le bilan évalué pour la croisière « Choiseul » n'est qu'un bilan partiel, puisqu'il n'intéresse pas les latitudes supérieures à 27°S, et qu'une évaluation du transport entre cette latitude et celle de Norfolk réduirait encore le total des entrées en mer de Corail.

L'ensemble des croisières françaises en mer de Corail, jette donc quelque lumière sur les échanges d'eau entre cette mer et le Pacifique central Sud.

TABLEAU III.

| Année. | Mois. | Croisière. | Entrée. | Sortie. |
|---|---|---|---|---|
| 1958 | Mai-juin | Astrolabe | 20 | - |
| 1959 | Mai | Choiseul | 6 | - |
| 1960 | Mai | Dillon | 15 | 14 |
| 1958 | Juin | Bounty | - | 6 |
| 1960 | Août | Entrecasteaux | 15 | 15 |
| 1960 | Septembre | Épi | 23 | - |
| 1956 | Novembre | 56-5 | 20 | 7 |
| 1958 | Novembre | Boussole | 6 | - |
| 1961 | Novembre | France | - | 9 |

Le tableau III résume les chiffres discutés ici et précédemment [2], en termes d'entrée en mer de Corail à travers les radiales à 162°30E au Nord de la Nouvelle-Calédonie et 167°30E au Sud, et de sortie à travers les mêmes radiales. Il montre qu'en ce qui concerne les deux mois au cours desquels se déroulèrent des croisières à la fois au Nord et au Sud de la Calédonie, les mois de mai et de novembre, il y a certainement excès des entrées sur les sorties en mai. En effet, l'essentiel des déplacements, tant au Nord qu'au Sud de la Nouvelle-Calédonie, se fait vers l'Ouest, le total des entrées étant compris entre 21 et $26.10^6$ m$^3$/s tandis que les seules sorties observées le sont par l'intermédiaire du contre-courant équatorial Sud et intéressent un volume de $14.10^6$ m$^3$/s. En novembre, par contre, la combinaison des résultats de trois croisières, conduit à une entrée maximale de $20.10^6$ m$^3$/s et minimale de $6.10^6$ m$^3$/s, le total des sorties s'élevant à $16.10^6$ m$^3$/s, répartis presque également entre le

contre-courant équatorial Sud et le courant associé à la convergence tropicale. Pour ce qui est des autres mois, il semble qu'en mai et août le bilan soit à peu près nul entre la Nouvelle-Calédonie et les Salomon, juin faisant apparaître une sortie non négligeable par le Sud.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) H. ROTSCHI, *Cahiers Océanographiques*, 11, 1959, n° 6.

(2) H. ROTSCHI (sous presse).

(*O. R. S. T. O. M., Centre d'Océanographie, Institut Français d'Océanie, Nouméa.*)

BOTANIQUE. — *Modalités de la trachéogenèse dans les différents convergents de l'hypocotyle de* Phaseolus vulgaris *L.* Note (*) de M. **Jean-Claude Roland** et Mme **Josette Pujol**, présentée par M. Roger Heim.

L'embryogenèse de *Phaseolus* est connue jusqu'au stade octocellulaire; l'anatomie des tissus conducteurs a été suivie dans des plantules ayant plusieurs jours de germination. Un hiatus restait à combler; étudiant la période qui va de la graine mature au démarrage de l'embryon, nous montrons que : 1° la trachéogenèse s'effectue à partir de points nodaux au cours des premières heures de la germination; 2° la prédominance du « point fixe absolu », au collet morphologique, n'est pas primordiale; 3° le processus de différenciation nodifuge n'est parallèle que pour les convergents homologues, équivalents deux à deux dans cette plantule tétrarche. Graphique et schémas traduisent ces résultats.

Une Note précédente (¹) atteste que la structure tétrarche de *Phaseolus vulgaris* L. est due à la présence de quatre convergents ontogéniquement homologues deux à deux : A et B, relativement peu accélérés dans leur développement, sont cotylédonaires; C et D, plus intensément soumis à l'accélération basifuge, proviennent chacun de l'une des premières feuilles épicotylées. Notre travail a porté sur des germinations très jeunes de la variété Soissons gros blanc à rame, de Truffaut; nous avons surtout utilisé la lumière polarisée plus précise pour la reconnaissance des trachéides entrant dans leur phase ultime de différenciation membranaire.

Jusqu'aux premières heures de la germination, aucune vascularisation n'existe dans l'embryon, dont l'état morphologique et histologique est par ailleurs très avancé : on y distingue les arcs générateurs du futur cambium cribro-vasculaire ainsi que les arcs rhizogènes; cependant la vascularisation ne débute qu'au moment où la radicule perce le tégument et, dès lors, elle est extrêmement rapide : plusieurs dizaines d'éléments de xylème peuvent se différencier en une seule journée. Après 48 h, non seulement les faisceaux sont constitués, mais la résorption commence à toucher les premières trachéides; pourtant l'ensemble hypocotyle-radicule n'a pas encore doublé sa taille initiale. C'est donc dans un très court laps de temps que sont faites nos observations. Les coupes sériées à 15 μ permettent de dénombrer exactement les trachéides. L'échantillon retenu pour cette présentation a été fixé alors que sa radicule pointait de 1 mm; le nombre d'éléments, par convergent, a été porté en ordonnée, le niveau correspondant sur la plantule, en abscisse (*fig.* 1); l'origine a été choisie au point nodal hypocotylaire supérieur $N_0$, caractéristique et stable. Dans chacun des quatre convergents la lignification s'établit à partir de points initiaux, *points nodaux* (²) ou *points fixes* (³), et se poursuit de façon nodifuge : basifuge au-dessus, basipète au-dessous. Dans une série de coupes réalisées de haut en bas, les premières trachées rencontrées (non pas premières en date) s'observent à 630 μ au-dessus du plan passant

par l'origine, quel que soit le convergent. Néanmoins, pour leur développement, il est indispensable de considérer les convergents deux à deux, respectant leur valeur ontogénique.

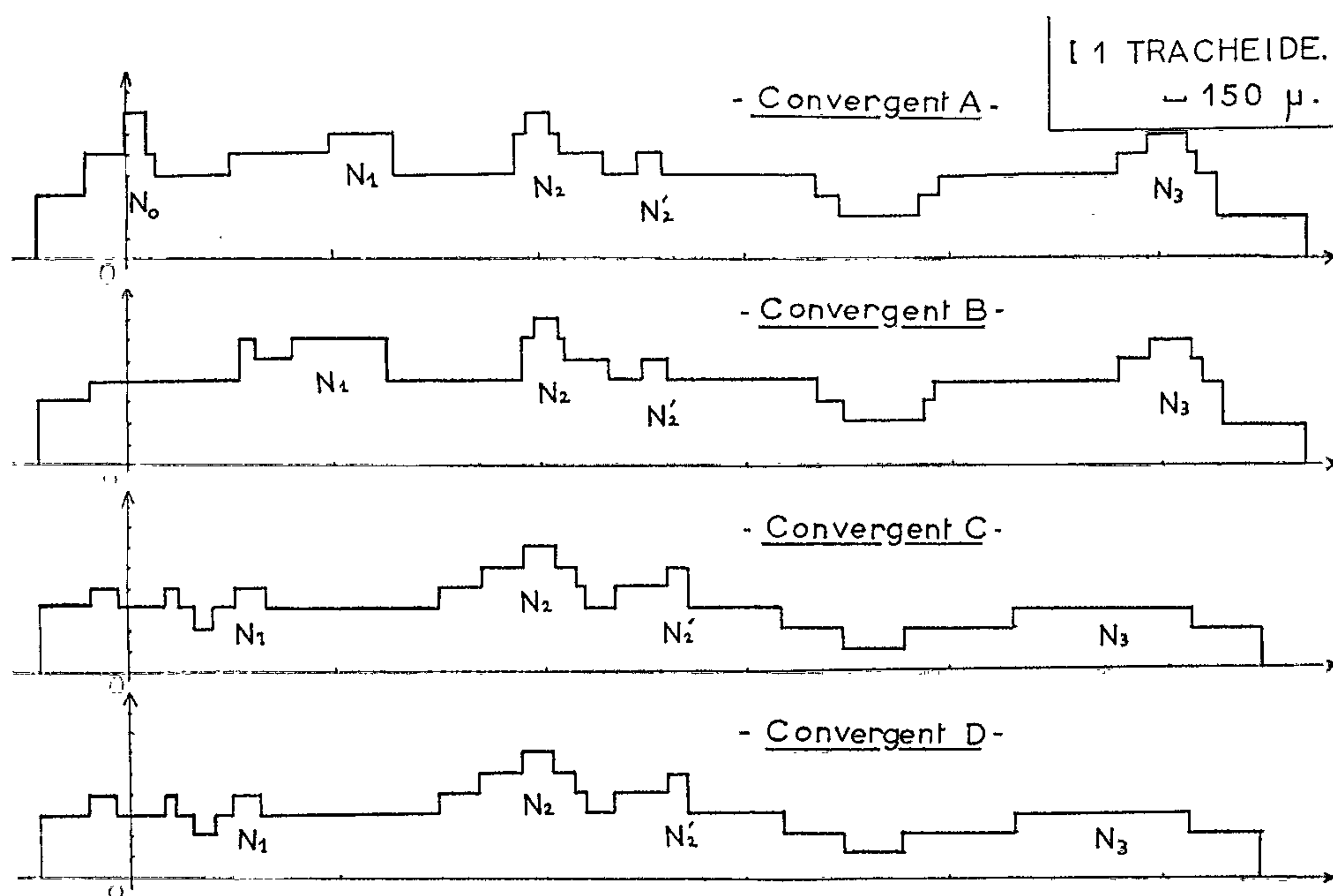



Fig. 1. — Très jeune plantule de *Phaseolus vulgaris* fixée au moment où vient de s'édifier un cordon continu de trachéides dans le xylème de chaque convergent.

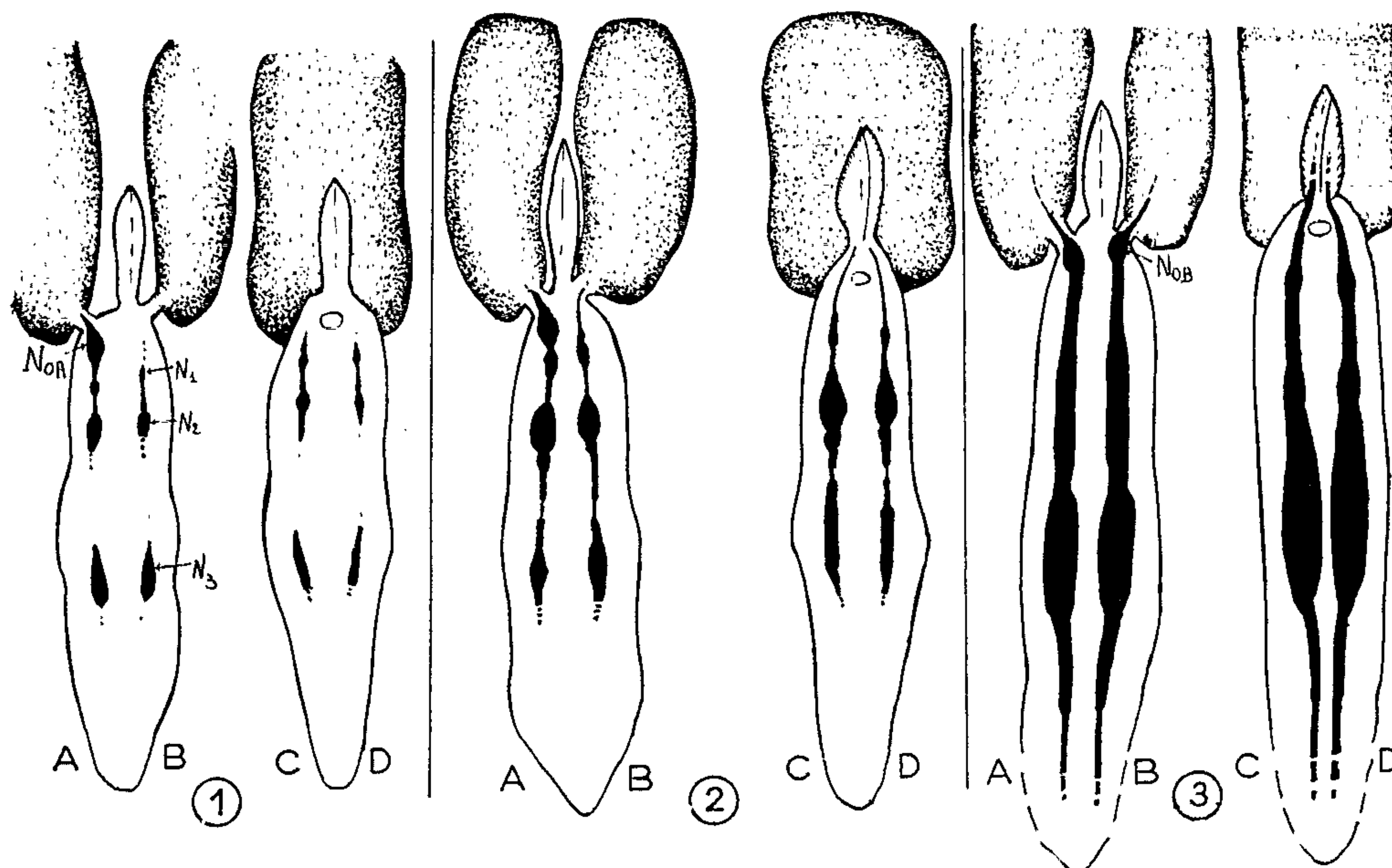



Fig. 2. — Stades progressifs dans l'édification nodale du tissu vasculaire pour trois plantules de *Phaseolus vulgaris* d'âges différents.

*Convergents cotylédonaires.* — Ils présentent un point nodal hypocotylaire supérieur $N_0$. Celui de A est à la fois plus précoce, plus riche et situé plus bas que celui de B, non visible ici, traduisant ainsi l'avance ontogénique de A sur B. Un second point nodal $N_1$ se situe vers le tiers supérieur de l'hypocotyle, sensiblement équivalent sur A et sur B. Un troisième, $N_2$, vers le milieu de l'hypocotyle, est quantitativement dominant dans les premières heures de la trachéogenèse et se double d'un point relais $N'_2$, situé un peu plus bas. Enfin, dans la région du collet morphologique, un point nodal $N_3$ est bien marqué sans pour autant dépasser l'ampleur des autres. Il est séparé de $N_2$ par un long espace internodal, initialement très pauvre en trachéides où nous avons pu suivre et voir chevaucher les différenciations nodifuges issues de $N_2$ et de $N_3$, allant l'une vers l'autre; par la superposition des branches nodifuges, le milieu de cet espace internodal initial apparaît plus tard comme une région richement vascularisée. Les branches issues des points $N_0$, $N_1$ et $N_2$ se raccordent de la même façon.

Il s'établit ainsi un système conducteur continu dans toute la jeune plantule, où les foyers initiaux de lignification s'estompent progressivement, alors que plusieurs phénomènes tendent au contraire à augmenter le nombre des vaisseaux du nœud $N_3$ et en font le « point fixe absolu » : plexus des raccords de radicelles, développement des ailes de xylème intermédiaire tangentiel et superposé centrifuge primaire et même secondaire, persistance du xylème alterne alors qu'il se résorbe aux niveaux supérieurs sans que le nombre des éléments de troisième phase y soit compensateur. Dans un hypocotyle de deux jours les points nodaux sont masqués.

*Convergents intercotylédonaires.* — Pour eux, il n'est pas de nœud hypocotylaire supérieur $N_0$; en effet, le sommet de l'hypocotyle n'est un point fixe que pour les premières unités constitutives de la plantule; pour les unités morphologiques suivantes, le point fixe homologue est sous le premier nœud épicotylé.

Corrélativement, il existe un développement plus grand dans les portions hautes. $N_1$ est peu marqué; après un long minimum, on rencontre $N_2$ accompagné de son relais $N'_2$, comme pour les convergents cotylédonaires; vers la base de l'hypocotyle $N_3$ possède un maximum plus étalé que dominant, faisant ressortir l'origine épicotylée de C et de D : le collet morphologique est, pour ces convergents, sans signification particulière. A ce stade évolutif, la symétrie d'ordre 4 est loin d'être réalisée.

La figure 2 propose (en 2) une reconstitution dans l'espace de l'édification du tissu vasculaire, pour chaque unité conductrice, à partir des différents foyers de lignification, dans la plantule qui a servi à notre description : les quatre cordons sont continus, mais les maximums restent

apparents. En 1 la même reconstitution est donnée pour une plantule moins avancée : les trachéides appartiennent à un système encore discontinu; c'est le stade des différenciations nodales. En 3 au contraire la plantule est plus avancée : les points nodaux ne se distinguent plus.

Ainsi, une étude qui porte sur la trachéogenèse permet de confirmer la non-équivalence ontogénique des convergents cotylédonaires et intercotylédonaires. En outre, elle révèle une autonomie dans le développement vasculaire de l'hypocotyle où la hiérarchie des foyers de différenciation cellulaire est originale, faisant apparaître l'importance de plusieurs nœuds étagés le long de l'hypocotyle, à des niveaux qui peuvent d'ailleurs légèrement varier d'une plantule à l'autre. Le point fixe, propre à chaque unité morphologique, point nodal initial situé au nœud basopétiolaire, ne joue pas ici de rôle primordial.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) A. Pérez et J.-C. Roland, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 753.

(2) F. Pellissier, *Thèse*, Paris, 1939, (M. Declume édit., Lons-le-Saunier); *Le « système nodal », la notion d'unité conductrice et l'origine de l'appareil vasculaire dans les feuilles et dans la tige* (*VIII^e Cong. Int. Bot.*, Paris, 1954, Sect. 7 et 8, volume préliminaire p. 272).

(3) G. Bouvrain, *Thèse*, Paris, 1941, (Foulon édit.).

*(Laboratoire de Biologie végétale, S.P.C.N., Section C, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur certains des caractères distinctifs de mutants avirulents provenant d'une souche virulente d'*Agrobacterium tumefaciens. Note (*) de MM. **Pierre Manigault** et **Georges Béaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des caractères de mutants résistants à la glycine démontre l'importance physiologique du test de Bernaerts et De Lay relatif à la production de cétoglycosides à partir de diholosides.

Nous avons utilisé deux mutants avirulents 5 Gly Fe et M 39. La souche 5 Gly Fe que nous devons à M. T. Stonier a été isolée par A. J. Riker au cours de repiquages successifs sur des milieux contenant de la glycine. La souche M 39 a été isolée par nous à la suite d'une irradiation ultraviolette controlée et d'une sélection des mutants sur un milieu de culture additionné de lait embryonnaire de noix de coco.

La perte de virulence de ces deux souches s'exprime par le fait qu'elles n'engendrent par inoculation à *Datura stramonium* (ou à des tubercules de topinambour en culture *stérile*) que des hyperplasies limitées que nous avons décrites ailleurs ([1]). La souche sauvage virulente ($B_6$ de Braun) inoculée à des plantes de la même espèce provoque la formation de tumeurs à croissance illimitée se reproduisant par greffe sur des tiges saines, capables de proliférer par culture de tissus sur des milieux qui n'entretiennent pas la croissance des tissus sains.

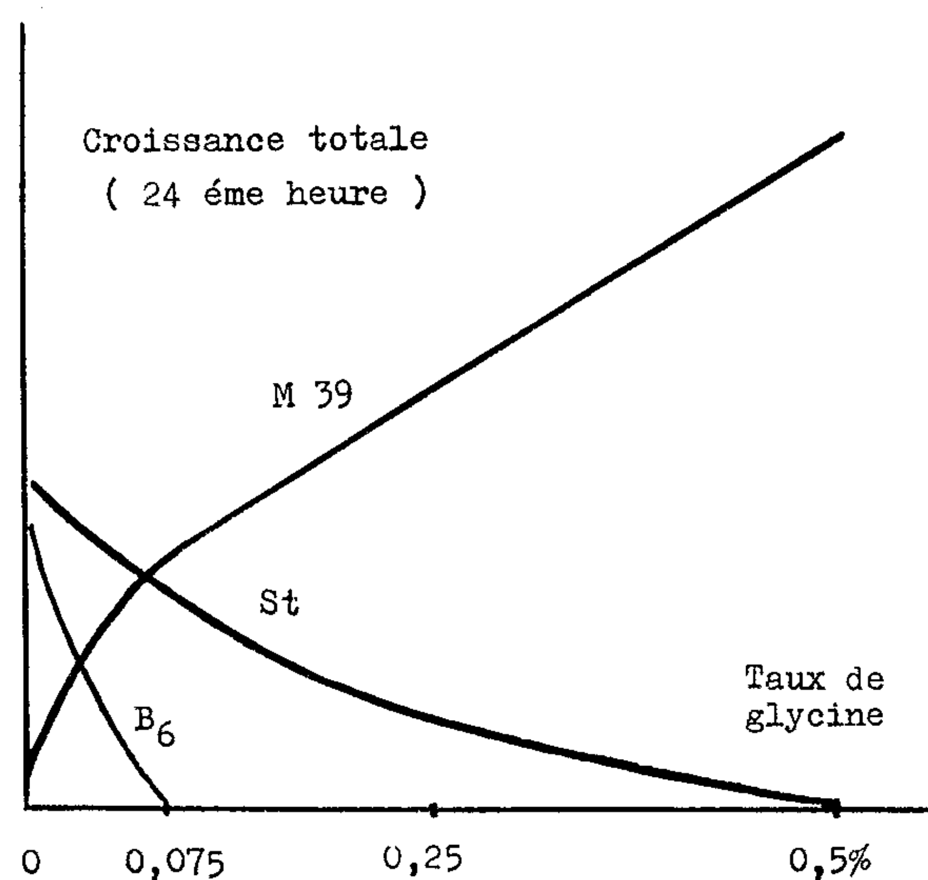
L'authenticité de l'origine de ces mutants est en accord avec le fait qu'ils donnent tous les deux des réactions sérologiques croisées avec un sérum anti-$B_6$. De plus nous avons obtenu des « reverses » de M 39 qui ont retrouvé tous les caractères distinctifs de la souche parentale.

Dans une publication récente Bernaerts et De Ley ([2]) démontrent l'existence d'un type nouveau d'oxydation enzymatique caractérisé par la production de cétoglycosides à partir de diholosides et de certains acides leur correspondant. Au terme d'une recherche systématique des espèces bactériennes capables d'effectuer cette réaction, ils arrivent à la conclusion qu'elle est exclusivement caractéristique de nombreuses souches appartenant aux genres *Agrobacterium tumefaciens* (10 souches) et *Agrobacterium radiobacter* (4 souches). Ils proposent d'en faire un test biochimique pour l'identification de la bactérie du crown-gall.

Nous l'avons appliqué aux trois souches citées ci-dessus et nous avons obtenu les résultats suivants qui les différencient de la souche parentale.

| Dissacharide contenu dans le milieu de culture. | Formation d'un dérivé cétonique | | |
|---|---|---|---|
| | $B_6$. | 5 Gly Fe. | M 39. |
| Lactose 1 % | + + + + | + + + | o |
| Maltose 1 % | + + + | + + | o |
| Sucrose 1 % | + + | + | o |

De même ils présentent des caractères différentiels quant à la résistance à la glycine introduite dans le milieu de culture qui ont été déjà décrits [(3), (4)] et qui sont représentés sur la figure 1.




Une étude des caractères nutritionnels de ces mutants et plus particulièrement de la souche M 39 nous a montré que la résistance à la glycine est en corrélation étroite avec *la perte* de l'activité enzymatique d'une enzyme du métabolisme intermédiaire relatif aux sucres. Cette déficience est démontrée par l'application du test de Bernaerts et de De Ley dont la signification physiologique est ainsi mise en évidence. La relation entre cette propriété particulière des mutants et l'expression de leur virulence est à l'étude.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) G. Beaud, P. Manigault et Ch. Stoll, *Phytopath, Z.* (sous presse).
(2) M. J. Bernaerts et J. De Ley, *Nature*, 197, 1963, p. 406.
(3) J. M. Van Lanen, I. L. Balmdwin et A. J. Riker, *J. Bact.*, 63, 1952, p. 715.
(4) R. E. Beardsley, *J. Bact.*, 84, 1962, p. 1345.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse du RNA infectieux du virus EMC par des noyaux de cellules d'ascite de Souris.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Zalta**, Mlles **Rosa Rozencwajg**, **Marie-Madeleine Breugnon** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'infectivité spécifique du RNA extrait à partir des noyaux isolés de cellules d'ascite infectées par le virus EMC augmente considérablement en fonction du temps d'incubation des noyaux. Cette augmentation indique que la synthèse du RNA viral a lieu dans les noyaux et qu'elle peut se poursuivre dans les noyaux isolés.

Une méthode de préparation de noyaux de cellules d'ascite, dépourvus de contaminations cytoplasmiques, conservant certaines capacités biochimiques [1], nous a permis d'aborder par voie directe le problème de la synthèse du RNA viral dans les cellules de Mammifères, et, en particulier d'étudier le rôle du noyau dans la synthèse d'un virus à RNA se multipliant dans le cytoplasme.

Dans cette Note, nous rapportons les premiers résultats concernant la synthèse de RNA infectieux du virus de l'encephalomyocardite de la Souris (EMC) par les noyaux isolés de cellules d'ascite Krebs II.

*Matériel et méthodes.* — Les méthodes de propagation du virus EMC et d'ascite de Krebs II ainsi que les méthodes de titrage du virus, de l'extraction et du titrage du RNA infectieux ont été décrites précédemment [2].

Les cellules d'ascites de 8-10 jours sont lavées avec du PBS, resuspendues dans le milieu de Earle à la concentration de $2.10^7$ par millilitre. Après un séjour de 1-2 h à 4° les cellules sont infectées par l'addition du virus (environ 3 unités plages par cellule). On laisse la fixation de virus se poursuivre à 4° pendant 1 h, puis la suspension cellulaire est remise à 37° avec agitation. Ce procédé permet une meilleure synchronisation du début de l'infection.

Après 1 h 30 mn ou 2 h (*voir* tableau) les cellules infectées sont recueillies, lavées plusieurs fois avec un tampon de phosphates (pour éliminer le virus non absorbé), remises en suspension et traitées par le Cemulsol NP 6 [1], centrifugées et remises en suspension dans une solution de Earle à pH 6,9 dont les proportions de sodium et de potassium sont inversées (Earle K). Après éclatement des cellules, les noyaux sont isolés et lavés, et l'absence de contaminations cytoplasmiques de la préparation est contrôlée au microscope à contraste de phase. Puis les noyaux sont resuspendus à la concentration de $4.10^7$ par millilitre dans le milieu de Earle K contenant de la pénicilline et de la streptomycine, et additionnés de 0,25 μM de chacun des quatre ribonucléosides (adénosine, guanosine, cytosine, uridine), de 5 μM de phosphocréatine et de 20 μg de créatine kinase par millilitre. Ils sont mis à 37° avec agitation.

| Expérience n° | Temps de préincubation des cellules. | Milieu d'incubation. | Temps d'incubation. | Infectivité spécifique ($DL_{50}$ /µg RNA). | Rapport infectivité sur infectivité au temps 0. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (*)...... | 2 h | Earle K (noyaux entiers) | 0 h | 10 | |
| | | | 2 h | 7 | 0,7 |
| | | | 4 h 15 mn | 26,6 | 2,6 |
| 2 (*)...... | 1 h 30 mn | Earle K (noyaux entiers) | 0 h | 0,8 | – |
| | | | 2 » | 10 | 12 |
| | | | 4 » | 6 | 7,5 |
| | | | 8 » | 100 | 120 |
| 3 (**)..... | 2 h | Earle K (noyaux entiers) | 0 h | 0,15 | – |
| | | | 8 » surnageant | 0,75 | 5 |
| | | | 8 » culot | 1,25 | 8,3 |
| | | | 17 » surnageant | 500 | $3.10^3$ |
| | | | 17 » culot | 1,5 | 10 |
| | 2 h | Earle Na (cellules entières) | 8 h surnageant | 4 | 26 |
| | | | 8 » culot | 2 | 13 |
| | | | 17 » surnageant | 35 | 233 |
| | | | 17 » culot | 4 | 26 |
| 4 (**)..... | 2 h | Earle K (noyaux entiers) | 0 h | 0,04 | – |
| | | | 17 » | 0,60 | 15 |
| | | | 40 » | 0,00 | 0 |
| | | Earle Na (noyaux entiers) | 17 » | 0,025 | 0,6 |
| | | Earle K (noyaux éclatés) | 17 » | 0,8 | 20 |
| 5 (**)..... | 2 h | Earle K (noyaux entiers) | 0 h | 0,1 | – |
| | | | 17 » | 10 | 100 |
| | | Earle Na (noyaux entiers) | 17 » | 0,47 | 4,7 |
| | | Earle Na (noyaux éclatés) | 17 » | 0,4 | 4 |

(*) Titrage avec cellules choquées ([1]).
(**) Titrage avec cellules non choquées (moins sensible mais plus précis).
Milieu et conditions d'incubation, *voir* texte.

Dans certaines expériences nous avons utilisé des noyaux qui ont été homogénéisés dans l'eau distillée par broyage au « Turrax » à grande vitesse. Dans ces cas on ajoute une quantité suffisante de milieu de Earle K 10 fois concentré pour ramener les sels à la concentration habituelle et l'on complète le milieu par addition des ribonucléosides triphosphates 0,5 µM/ml de ATP, GTP, CTP et UTP, 5 µM de phosphoénol pyruvate et de 10 µg de pyruvate kinase.

A différents temps d'incubation on prélève des échantillons de 10 ml dont 0,5 ml servent à la recherche du virus complet. Après congélation du reste à — 20°, on extrait le RNA par la méthode au phénol en présence de bentonite ([3]). Dans certains cas on a séparé au préalable par centri-

fugation le culot nucléaire du surnageant, et traité chaque partie séparément. La quantité de RNA extraite est déterminée par spectrophotométrie.

*Résultats.* — L'incubation des noyaux isolés n'a jamais donné lieu à la formation du virus complet. C'est pourquoi nous avons étudié l'infectivité du RNA.

Le tableau présente les résultats d'une série d'expériences. Nous les avons exprimés en doses léthales 50 % souris ($DL_{50}$) par microgramme de RNA extrait que nous appellerons infectivité spécifique. Le RNA viral ne représente probablement qu'une infime fraction du RNA total extrait.

On voit que cette infectivité spécifique diminue au cours des premières heures de l'incubation, puis à partir de la 8e heure augmente et peut atteindre 100 et même 3 000 fois la valeur initiale. La variabilité de cette augmentation tient peut-être à l'efficacité de l'infection virale et à l'état physiologique des cellules utilisées. L'augmentation observée nous paraît d'autant plus significative, que le RNA infectieux est instable et perd rapidement son activité à 37°.

L'expérience n° 3 permet de constater que c'est dans la fraction « surnageant » du milieu d'incubation des noyaux que l'augmentation de l'infectivité spécifique est la plus importante entre la 8e et la 17e heure. Ce fait pourrait s'interpréter comme un passage progressif du RNA des noyaux vers l'extérieur. Dans cette même expérience, l'augmentation de l'infectivité du RNA extrait des cellules entières, produisant du virus complet, incubées à 37° pendant les mêmes temps, est du même ordre que celle observée par le RNA extrait des noyaux isolés (si l'on tient compte des proportions relatives du RNA nucléaire et du RNA total cellulaire).

Le rôle des ions Na et K est important puisqu'on n'obtient une augmentation d'infectivité que lorsque les rapports des concentrations des ions Na et K sont inversés dans la solution de Earle.

Il ressort de l'expérience n° 4 que l'intégrité des noyaux n'est pas indispensable.

Ces résultats montrent que l'incubation de noyaux préparés à partir de cellules infectées permet d'obtenir une augmentation de l'infectivité spécifique du RNA extrait. La quantité totale du RNA extrait ne variant que peu au cours de l'incubation, l'augmentation de l'infectivité spécifique qui elle, peut attendre jusqu'à 3 000 fois la valeur initiale, reflète une augmentation de la quantité du RNA infectieux. Il nous semble peu vraisemblable que l'efficacité de l'extraction du RNA diffère à tel point entre le témoin non incubé et les différents échantillons incubés. L'hypothèse la plus plausible est donc que les noyaux isolés continuent *in vitro* la synthèse du RNA viral.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par différents auteurs avec le virus de la mosaïque du Tabac [(5), (6), (7)].

Bien qu'il soit impossible d'éliminer de façon absolue la présence et le rôle éventuel de reliquats cytoplasmiques, nos résultats permettent de penser que les noyaux sont le siège de la synthèse du RNA viral de virus EMC, conclusion à laquelle est arrivée l'école de Sanders (8) qui a étudié l'infectivité du RNA des différentes fractions cellulaires au cours de la multiplication du virus dans les cellules entières.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. P. ZALTA, R. ROZENCWAJG, N. CARASSO et P. FAVARD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 412.
(2) J. HUPPERT et F. K. SANDERS, *Nature*, 182, 1958, p. 515.
(3) J. HUPPERT et J. PELMONT, *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 1962, p. 214.
(4) L. MONTAGNIER et F. K. SANDERS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2247.
(5) M. KARASEK et G. SCHRAMM, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 9, 1962, p. 63.
(6) G. W. COCHRAN, A. S. DHALIWAL, G. W. WELKIE, J. L. CHIDESTER, M. H. LEE et B. K. CHANDRASEKHAR, *Science*, 46, 1962, p. 138.
(7) P. CORNUET et S. ASTIER-MANIFACIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1860 et 3076.
(8) A. J. D. BELLETT et A. T. H. BURNESS, *Biochem. J.*, 77, 1960, p. 17 P.

(*École Pratique des Hautes Études,*
*Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines,*
*Institut de Biologie, Paris et Institut Pasteur, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Croissance linéaire rythmée de* Escherichia coli. Note (*) de Mlle **Eudoxie Bachrach** et M. **Noël Guillot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Étudiée dans un milieu complexe, la croissance de la bactérie saprophyte *Escherichia coli* obéit au mode linéaire. L'imposition d'un rythme précis à son réensemencement journalier rend la bactérie dépendante de ce rythme. La durée de la croissance exponentielle initiale d'une culture est inversement proportionnelle à la richesse de l'inoculum pour en assurer la compensation.

La démonstration d'un schéma général de la croissance bactérienne applicable aux microbes saprophytes amène logiquement l'expérimentateur à vérifier son exactitude sur la bactérie *Escherichia coli*. Cette importante bactérie saprophyte sert en particulier à contrôler les lois de la multiplication exponentielle dans les milieux simples. Il apparaît immédiatement que l'obéissance de *E. coli* à ces lois, *in vivo*, ne manquerait pas d'être un danger pour l'Homme. Heureusement, l'expérience journalière amène à présumer qu'elle y échappe pour suivre un schéma linéaire rythmé, plus rassurant.

*Matériel et technique.* — L'Institut Pasteur nous a fourni une culture de la souche *E. coli* A 223, isolée sur l'Homme depuis de nombreuses années. La multiplication de cette bactérie est rapide dans les milieux synthétiques simples, mais c'est la digestion de caséine qui est utilisée ici. Ce milieu présente l'avantage d'assurer une croissance rapide de *E. coli* tout en reproduisant *in vitro* un habitat assez représentatif de ses biotopes naturels. Les résultats expérimentaux se transposent alors plus facilement en physiologie générale et humaine.

Les tubes à essais classiques (dits de 15 × 15) contenant 5 ml de milieu servent à la culture journalière « de routine ». Celle-ci est réensemencée chaque jour, rigoureusement à la même heure, puis le tube est disposé à l'étude à 37°,5, incliné sur le portoir d'un agitateur à va-et-vient pour assurer l'agitation du milieu.

Une technique simple qui sera décrite en détails ultérieurement sert à notre étude des croissances bactériennes; en voici l'essentiel. Une fiole contenant la culture expérimentale repose sur le fond d'un thermostat à bain d'eau. Sous le plancher de cet appareil tourne un aimant entraîneur qui assure la rotation d'un petit barreau aimanté placé dans la fiole à culture. Un tube fin en U renversé sert de siphon; il plonge d'un côté dans la fiole à travers le bouchon de coton et, de l'autre, il pend hors du thermostat. Un embout de caoutchouc fermé par une pince obture l'extrémité extérieure de ce siphon qui est amorcé au moment de la première mesure. Lors des prélèvements ultérieurs, une prise de liquide (2 ml) assure le rinçage du siphon et de la petite cuve de mesure puis est rejeté. Plusieurs fioles marchent en parallèle; il leur correspond autant d'aimants entraîneurs sous le plancher du thermostat. Quelques heures avant la

mise en route d'une expérience, les fioles reçoivent le milieu puis sont disposées dans le thermostat afin de stabiliser leur température.

La richesse des suspensions bactériennes est déterminée au photomètre « Meunier » qui mesure les opacités d'une manière parfaitement reproductible. Avec la cuve utilisée (0,5 cm d'épaisseur), chaque division de

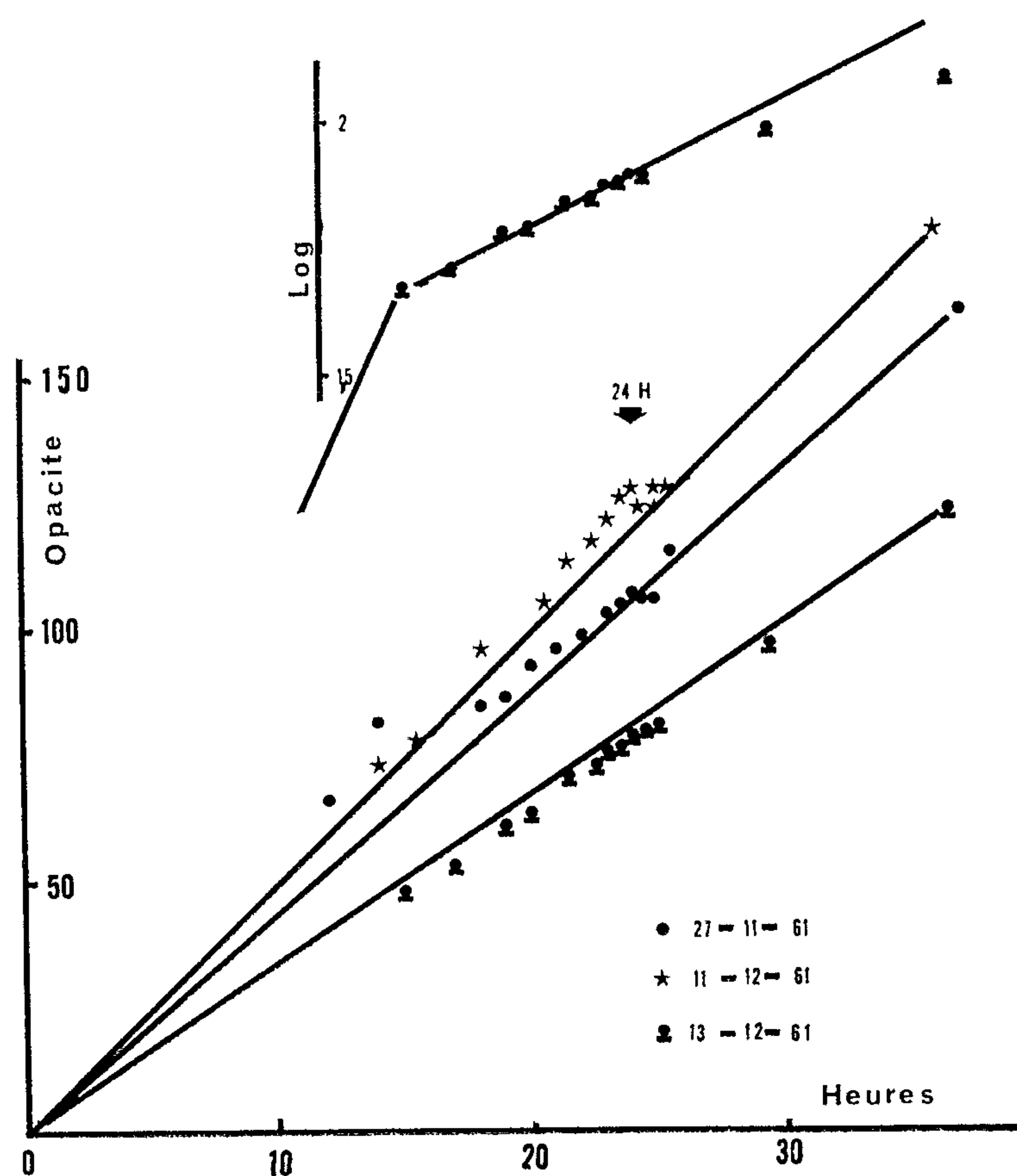


Fig. 1.

l'appareil représente $2.10^6$ bactéries par millilitre. La correspondance entre l'opacité et la teneur vraie en bactéries d'une suspension est linéaire jusqu'à 200 divisions environ. L'avantage de notre technique est de suivre l'évolution d'une même culture, sans risquer un masquage des phénomènes par le jeu des moyennes.

*Résultats.* — La culture entretenue par repiquage journalier depuis le 15 juillet 1961 (à part quelques interruptions pendant les vacances) donne au bout de quatre mois les courbes de croissance représentées dans la figure 1 pour trois d'entre elles. Les droites reliant l'origine aux densités obtenues après 36 h de culture groupent les relevés expérimentaux d'une façon satisfaisante, contrairement à la traduction logarithmique, assez représentative des faits dans la partie moyenne de la courbe, mais aberrante à partir de 30 h de culture. De plus la pente de cette dernière ne correspond

pas à une croissance uniforme depuis le temps zéro. Le calcul indique néanmoins une croissance exponentielle de la bactérie, mais elle est limitée à la première dizaine d'heures de sa culture et progresse à raison de 1,4, 1,2 et 0,8 divisions cellulaires par heure dans les expériences n^os 1, 2 et 3. Cette cadence n'est manifestement pas maintenue pendant la portion

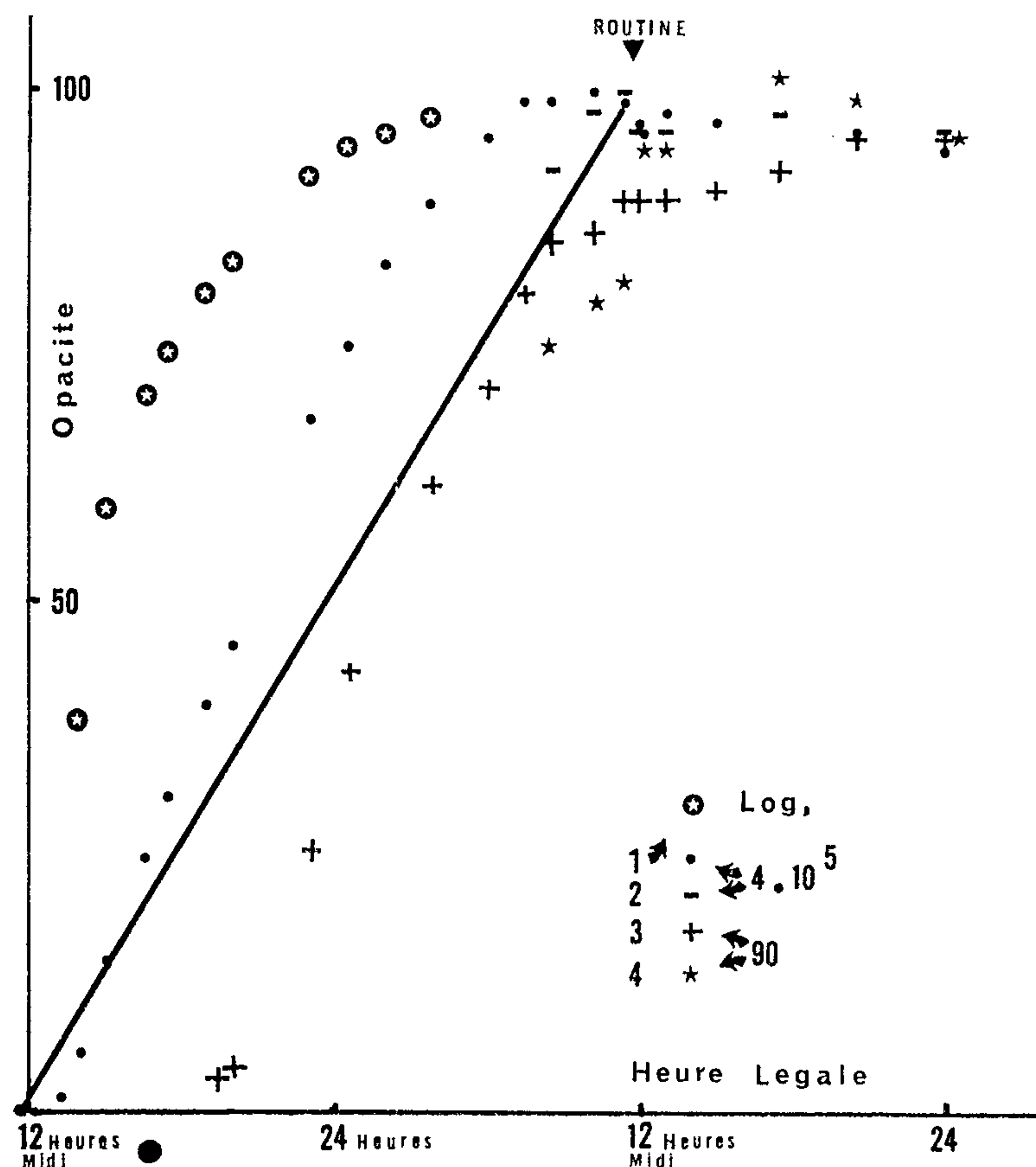



Fig. 2.

majeure de la croissance de *E. coli* où la progression linéaire se traduit par l'apparition de $3{,}8.10^6$, $4{,}7.10^6$ et $3{,}4.10^6$ bactéries par heure.

En outre, après 24 h de culture, un accident plus ou moins net apparaît sur les courbes; il se transformera en arrêt total après un plus grand nombre de cycles journaliers de réensemencements à rythme précis.

Toutefois, les courbes de cette forme ne sont pas obtenues si les prélèvements sont effectués au début de l'expérience; la croissance de *E. coli* tend alors à suivre le schéma exponentiel classique. Cette précaution devient moins impérative si la culture est habituée depuis longtemps au réensemencement journalier à heure fixe. La figure 2 résume une expérience faite avec la bactérie après un an et demi de croissance rythmée. Intentionnellement les abscisses sont rapportées en fonction du système horaire légal et non en temps expérimental (*cf.* plus loin).

Deux fioles (nos 1 et 2) de 500 ml contiennent chacune 220 ml de milieu ensemencé par $4.10^5$ bactéries par millilitre. Deux fioles (nos 3 et 4) contenant aussi 220 ml de milieu reçoivent seulement 90 bacétries par millilitre, soit environ 4 000 fois moins que les premières. Les prélèvements et mesures commencent aussitôt dans la culture no 1. Bien que la croissance observée soit visiblement du type linéaire dans sa plus grande séquence, les points expérimentaux s'écartent de la droite théorique joignant l'origine à la densité atteinte après 24 h de culture. La précocité des premiers prélèvements est responsable de cette augmentation de la vitesse de croissance de *E. coli* et de l'avance consécutive du moment où la culture atteint son maximum par rapport au rythme théorique. Malgré ces écarts, la comparaison entre l'expression directe de la croissance et sa traduction logarithmique démontre l'exactitude de la loi linéaire. La croissance de la culture no 2, où les prélèvements commencent seulement 20 h après la mise en route, respecte mieux le rythme de 24 h et s'écarte peu de la droite théorique.

Contrairement aux deux premières, les cultures comportant un très petit nombre d'individus au départ se multiplient rapidement pendant une dizaine d'heures, à la cadence de 2,1 divisions cellulaires à l'heure. La pauvreté de l'inoculum se trouve ainsi compensée par une grande vitesse de multiplication exponentielle de la culture qui, ainsi, rattrape la densité des cultures nos 1 et 2 au moment de l'arrêt de la croissance. Corrélativement au rythme de sa croissance, linéaire dans la séquence numériquement majeure, la bactérie poursuit une multiplication exponentielle d'autant plus longtemps qu'elle est représentée initialement par un petit nombre d'individus.

Dans les cultures nos 3 et 4, le moment de l'arrêt et l'opacité contemporaine de la culture sont définis avec moins de netteté que dans les cultures nos 1 et 2; la raison en est inconnue. Peut-être le nombre minime d'individus initialement présents est-il responsable de ce phénomène ? la limite des possibilités de compensation étant alors dépassée ? Dans un prochain exposé, nous montrerons que la différence des opacités observées au moment du réensemencement ne se répercute pas sur les cultures consécutives ultérieures.

Chez *E. coli* rythmée, deux impératifs dominent sa croissance : le respect du mode linéaire et l'obtention d'une certaine densité en un nombre d'heures correspondant ici au rythme journalier habituel.

Toutefois, la prépondérance de l'impératif « externe » du moment journalier de la fin de la croissance de *E. coli* sur l'impératif « interne » du rythme sera démontrée ici et nous fait adopter la notation des expériences en fonction de l'heure légale.

(*) Séance du 25 février 1963.

## ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 7 janvier 1963.)

Note présentée le 2 janvier 1963, de M. *Andrzej Witkowski*, Couplage de transfert de charge avec le mouvement nucléaire dans les radicaux libres aromatiques :

Page 420, 5e ligne, 2e équation du système (4), *au lieu de*

$$(T_A + T_B + V_A^I + V^N)\,\beta + \ldots,$$

*lire*

$$(T_A + T_B + V_A^I + V_B^N)\,\beta + \ldots;$$

2e ligne en remontant, 3e équation du système (10), *au lieu de*

$$\Delta V = \frac{1}{2}\sum_i \left[\frac{1}{\sqrt{2}} l_i + (K'^i - K^i)\, q_2^i\right] q_1^i,$$

*lire*

$$\Delta V = \frac{1}{2}\sum_i \left[\frac{1}{\sqrt{2}} l_i + (K'^i - K^i)\, q_1^i\right] q_2^i.$$

(*Comptes rendus* du 14 janvier 1963.)

Note présentée le 2 janvier 1963, de M. *Roger Guérin*, Aspects algébriques du problème de Yamamoto :

Page 586, Proposition, *au lieu de*

1° $r = 2s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 5$, $n \geq 9(s-1)$;
2° $r = 3s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 7$, $n \geq 23(s-1)$;
3° $r = 5s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 13$, $n \geq 37(s-1)$;
4° $(r, 30) = 1$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 13$, $n \geq 37([r/5]+1)$,
*avec* $[r/5]$ = *partie entière de* $r/5$.

*lire*

1° $r = 2s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 5$, $n - r \geq 9(s-1)$;
2° $r = 3s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 7$, $n - r \geq 23(s-1)$;
3° $r = 5s$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 13$, $n - r \geq 37(s-1)$;
4° $(r, 30) = 1$, $\exists\, p \mid n$, *p premier* $\geq 13$, $n - r \geq 37([r/5]+1)$,
*avec* $[r/5]$ = *partie entière de* $r/5$.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1963.

(*Suite.*)

Encyclopédie ornithologique. X : *Oiseaux du Nord-Ouest de l'Afrique. Distribution géographique, Écologie, Migrations, Reproduction*, par HENRI HEIM DE BALSAC et NOËL MAYAUD. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Pierre-Paul Grassé).

*Les champignons toxiques et hallucinogènes*, par ROGER HEIM. Paris, Éditions N. Boubée, 1963; 1 vol. 19 cm.

Encyclopédie mycologique. XXXII : *Les russules. Flore monographique des russules de la France et des pays voisins*, par JEAN BLUM. Préface de ROGER HEIM. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 25 cm.

Centre National de la Recherche Scientifique. *Techniques générales du Laboratoire de Physique*, vol. II. Extrait. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1962; 1 vol. 24 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Application des transducteurs à la régulation des températures et des tensions alternatives et continues*, par NORBERT RAOULT. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2.140. *Fixation et transport de l'uranium par les substances humiques*, par JEAN MARTIN. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2.141. *Oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique sous pression*, par MICHEL COLOMBIE. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2.149. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1962; 3 fasc. 27 cm.

*Méthodes statistiques dans les sciences humaines*, par P. PÈPE, M. TISSERAND-PERRIER. Préface de E. MORICE. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

*Programme de bourses en sciences nucléaires*. Vienne, Agence internationale de l'Énergie atomique, 1962; 1 fasc. 21 cm.

*Rapport sur l'état d'avancement du projet Pr M* 60-501 « Stylos-dosimètres à lecture directe ». Suite à l'enquête publique n° 1.462. Paris, Association française de Normalisation, 1963; 1 tirage multicopié 27 cm.

Ciba foundation. Study Group, n° 14. *Intestinal biopsy*, in honour of *C. Jiménez Diâz*. Edited by G. E. W. WOLSTENHOLME, and MARGARET P. CAMERON. London, J. and A. Churchill, 1962; 1 vol. 19 cm.

*Atlas de phénomène d'optique*, par M. CAGNET, M. FRANÇON et J.-C. THRIERR. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1962; 1 vol. 35 cm (en langues allemande, française, anglaise).

*Die Symmetrie am Fermat-Satz*, von PER WALDAL. Dielsdorf ZH (Suisse), H. Akerets Erben 16, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 18 MARS 1963

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

## DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce la mort, survenue le 16 mars, de Mgr **GASTON DELÉPINE**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **PIERRE PRUVOST**.

## NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

*Notice nécrologique sur* GABRIEL FOËX,
*Correspondant pour la Section de Physique,* (*)
par M. **GUSTAVE RIBAUD.**

Né en 1887, **GABRIEL FOËX** avait fait toutes ses études secondaires dans les lycées de Toulon et Marseille. Venu à Paris suivre les cours de la Sorbonne, il termine sa licence en 1907 et, en 1911, il est reçu brillamment à l'Agrégation de Physique.

Pierre Weiss, professeur à l'École polytechnique de Zürich, lui offre alors un poste d'assistant, puis de boursier, dans son laboratoire. Foëx, passionné pour la recherche, entreprend une thèse sur le magnétisme, thèse qu'il terminera au moment de la déclaration de guerre en 1914, mais ne pourra soutenir qu'en 1921, à Strasbourg.

Mobilisé en janvier 1915 au polygone de Gâvre, près de Lorient, il collabore, avec Kampé de Fériet, à la mise au point d'une méthode photographique élégante de mesure de la vitesse initiale des projectiles de marine.

Démobilisé en avril 1919, il gagne Strasbourg où son maître Pierre Weiss vient d'être nommé professeur et directeur de l'Institut de Physique. Appelé moi-même à enseigner dans cette belle Université, réouverte dans

l'enthousiasme de la victoire, j'ai eu le privilège de faire la connaissance de Foëx, d'apprécier, dès le début, ses qualités de caractère et de cœur, et de nouer avec lui une sympathie que quinze années de vie commune au laboratoire avaient transformée en une cordiale amitié.

Nommé successivement maître de conférences, puis professeur, Foëx restera jusqu'en 1939, aux côtés de son vénéré maître Pierre Weiss, un des animateurs du grand laboratoire d'où sortirent tant de belles découvertes sur le magnétisme. Nous donnons plus loin un aperçu de la contribution personnelle apportée par Foëx au prolongement de l'œuvre admirable entreprise par Pierre Weiss à Zürich, entre les années 1907 et 1914.

La seconde guerre mondiale, en 1939, allait amener l'évacuation de l'Université de Strasbourg vers l'intérieur du pays et la dislocation totale du beau laboratoire de magnétisme qui avait coûté tant d'efforts et dont s'enorgueillissait la science française.

Pierre Weiss, replié à Lyon, y mourait en 1940; Louis Néel, auquel Grenoble avait offert l'hospitalité, y continuera une brillante carrière scientifique amorcée dans sa thèse soutenue à Strasbourg.

Foëx, mobilisé à la commission d'expériences de Gâvre en septembre 1939, replié au Maroc en juin 1940, rejoint, fin juillet de la même année, la Faculté des Sciences de Strasbourg évacuée à Clermont-Ferrand. En marge de son enseignement il collabore, avec sa famille, aux réseaux de résistance et, au moment de l'arrestation et de la déportation en masse d'un groupe important d'universitaires de Strasbourg, il échappe de justesse aux griffes de la Gestapo et gagne le maquis.

A son retour à Strasbourg en septembre 1945, l'Institut de Physique, dans lequel toutes les installations de travaux pratiques et de recherche, les amphithéâtres et jusqu'aux canalisations électriques ont totalement disparu, nécessite une complète remise en état. Foëx, comme directeur, aidé d'une partie des anciens collaborateurs de Pierre Weiss, entreprend avec un dévouement absolu, cette restauration et dès 1949 le laboratoire de Magnétisme retrouve une activité normale. En même temps, à l'Institut de Physique se développait le laboratoire de Macromolécules, dirigé par Ch. Sadron et se créait le laboratoire de Physique corpusculaire transférés plus tard dans les instituts autonomes construits avec des crédits du Centre National de la Recherche Scientifique.

Un laboratoire d'Optique et de Spectrographie du solide y fut également créé, sous la direction de S. Nikitine, et constitue présentement, avec le laboratoire Pierre Weiss du Magnétisme, un centre d'étude du solide.

En 1954, notre Académie récompensait l'œuvre scientifique de Foëx en l'élisant Correspondant.

Admis à la retraite en octobre 1957, Foëx continuait régulièrement à venir travailler à son bureau de l'Institut de Physique, suivant au jour le jour les travaux de ses anciens élèves.

Malheureusement, au cours des années qui suivirent, sa santé allait en se dégradant. En juin 1962, il subissait une grave opération. Une nette amélioration de son état général se manifesta pendant quelques mois, mais une deuxième intervention fut jugée nécessaire en octobre de la même année et, bien qu'entouré de soins admirables, il s'éteignait le dimanche 20 janvier 1963.

* * *

Toute l'œuvre scientifique de Foëx a porté sur l'étude du magnétisme sous ses divers aspects, mais les premières en date et peut-être les plus importantes de ses recherches ont été consacrées aux lois du paramagnétisme.

Lorsque Foëx a commencé son travail de thèse à Zürich en 1909, ces lois étaient encore mal connues. On admettait alors, avec Curie, que le produit $C = \chi T$, du coefficient d'aimantation $\chi$ par la température absolue T est constant. Cette constante C (constante de Curie) est très importante à connaître parce qu'elle permet d'atteindre le moment magnétique $\mu$ de l'atome grâce à la formule de Langevin : $\mu^2 = 3\,RC$, et la plupart des physiciens la calculaient alors à partir d'une seule mesure de $\chi$ effectuée à la température T.

C'est ainsi que Pierre Weiss, dans son Mémoire de 1911 sur le magnéton, a calculé les moments atomiques de nombreux corps et que Cabrera, à la même époque, déterminait celui des sels en solution.

Et pourtant Pierre Weiss, en 1907, dans sa théorie du ferromagnétisme, partant de l'idée que la forte aimantation des corps ferromagnétiques pouvait être attribuée à des actions mutuelles de porteurs magnétiques produisant un champ $n\sigma$ proportionnel à l'aimantation, en avait déduit que, au-dessus de son point de Curie, une substance comme le fer doit être paramagnétique, avec un coefficient d'aimantation variant suivant la loi $\chi = C/(T - \theta)$, loi dans laquelle $\theta$ est égale à $Cn$.

Foëx, dans sa thèse, vérifie la validité de cette loi, en effectuant de difficiles mesures de $\chi$ jusqu'à 1 400°C sur divers métaux ferromagnétiques et sur les alliages fer-nickel. Ces mesures ont mis en évidence, pour la première fois, un $\theta$ négatif (dans le fer $\gamma$) révélant ainsi l'existence d'interactions négatives qui ont conduit dans la suite Louis Néel à l'interprétation de l'antiferromagnétisme.

A peu près à la même époque que l'école de Leyde, mais dans un autre domaine de températures, Foëx a observé que le paramagnétisme de plusieurs sels varie non pas en raison inverse de T (loi de Curie), mais suivant la loi $1/(T - \theta)$, $\theta$ pouvant être positif ou négatif.

Il a en outre établi expérimentalement que certaines solutions concentrées obéissent à la loi de Weiss avec des valeurs positives ou négatives de $\theta$. Divers travaux exécutés plus tard par ses élèves (Chatillon, Lallemand) ont montré que, pour certains sels, $\theta$ croît avec la concentration, comme on devait s'y attendre, tandis que pour d'autres $\theta$ reste invariable jusqu'aux

grandes dilutions (action du solvant). La loi de Curie simple s'applique rarement.

Opérant sur des cristaux, orientés dans le champ magnétique, il a mesuré les principales susceptibilités d'un cristal à diverses températures. Tant que la température n'est pas trop basse, chaque $\chi$ obéit à la loi de Weiss; $\theta$ dépend de la direction; C conserve la même valeur (sidérose, sulfate de manganèse).

Un calcul basé sur l'existence d'un champ moléculaire anisotrope et d'une énergie potentielle d'orientation fonction de la direction (P. Weiss) lui a permis d'interpréter qualitativement ces résultats ainsi que les anomalies compliquées qu'on observe aux basses températures.

Dans un ordre d'idées voisin, Foëx a pu, sur divers corps (platine et palladium), séparer le paramagnétisme et le diamagnétisme. Des mesures précises de $\chi$ étendues à un grand intervalle de températures lui ont permis de déterminer le diamagnétisme de ces deux métaux. Après déduction de ce diamagnétisme, $\chi$ obéit à la loi de Weiss. La constante de Curie ainsi déterminée à la même valeur pour le nickel, le platine et le palladium qui sont situés dans une même colonne du tableau périodique.

Une seconde partie également importante de l'œuvre de Foëx a porté sur les droites coudées. En portant en abscisses les températures et en ordonnées les inverses des $\chi$, la loi de Weiss est représentée par une droite de pente $1/C$ qui coupe l'axe des T au point de Curie $\theta$. Pour beaucoup de paramagnétiques l'expérience donne des droites coudées montrant que la constante de Curie et $\theta$ peuvent varier simultanément de façon presque discontinue avec T. On peut dans certains cas obtenir la même variation de façon progressive, les deux portions de droite étant raccordées par une courbe plus ou moins étendue.

Le platine présente plusieurs coudes (P. Collet et G. Foëx). Il existe alors une relation linéaire entre les $\theta$ et les C correspondant aux diverses droites. R. Théron a étudié, sous sa direction, l'influence des impuretés et montré qu'elles jouent un rôle marqué. Ch. Fehrenbach a consacré un travail important aux droites coudées du chlorure de cobalt et des cristaux mixtes $CoCl_2$-$CdCl_2$. Le phénomène se produit encore à une concentration en $CoCl_2$ inférieure à 5 %. La température du coude dépend peu de la concentration.

Depuis lors on a observé des coudes dans les droites représentant $\log \rho/\rho_0$ en fonction de $1/T$ pour les semi-conducteurs. Ces coudes correspondent à une variation brusque de l'énergie d'activation. Il n'est pas impossible que le phénomène magnétique soit lié lui aussi à une activation des ions momentogènes.

Le moment d'un ion est une fonction connue du nombre d'électrons 3 *d* liés à l'ion dans la famille du fer et du nombre d'électrons 4 *f* dans celle des terres rares. La mesure du moment de l'ion permet donc de déterminer le nombre des électrons « magnétiques ». Ce procédé d'études a été

utilisé bien souvent; Foëx a étendu son domaine d'application en montrant que, lorsque la couche magnétique est vide ou lorsqu'elle est saturée (10 électrons dans la famille du fer, 14 dans celle des terres rares), la substance ne possède plus qu'un paramagnétisme faible et indépendant de la température.

Il a étudié ou fait étudier par ce procédé plusieurs séries d'alliages et de nombreux composés définis à un seul constituant magnétique. Alliages du palladium (Wucher); nickel-lanthane (id.); siliciures, phosphures, arséniures, etc. Dans les siliciures $Si_2M$, où M désigne Co, Fe, Mn ou Cr, la couche magnétique du métal est saturée à 10 électrons. Le silicium cède au métal le nombre d'électrons voulu pour arriver à ce résultat.

Le lanthane lui-même, dont la couche magnétique est vide, possède le faible paramagnétisme constant caractéristique de cet état. On peut dissoudre jusqu'à 25 atomes de nickel dans 100 atomes de lanthane sans modifier ce faible paramagnétisme constant. Ceci montre que dans ces solutions solides Ni-La, la couche magnétique du nickel reste saturée à 10 électrons (Wucher).

Entre certaines limites de température la vapeur de chlorure ferrique est formée de molécules $Fe_2Cl_6$ contenant deux ions ferriques. L'expérience montre que, dans ce domaine, la vapeur présente un paramagnétisme assez fort et indépendant de la température (Lallemand). Cette propriété résulte probablement d'un couplage antiparallèle des moments des deux atomes de fer. A plus haute température la molécule se dissocie et l'on retrouve la loi de Curie.

Pour étendre ce résultat, Foëx a étudié le paramagnétisme de molécules contenant trois ions ferriques. Il s'agit d'acétates ou de benzoates complexes. Aux températures supérieures à 70° K ces substances obéissent à la loi de Weiss avec de fortes valeurs négatives de $\theta$. La constante de Curie possède la valeur habituelle caractérisant les ions ferriques. Aux températures inférieures à 20° K les coefficients d'aimantation varient pratiquement en raison inverse de la température absolue et avec une constante de Curie 19 fois plus petite que celle des hautes températures. On peut admettre que, aux températures élevées, les moments des trois atomes de fer contenus dans une même molécule s'orientent de manière indépendante, tandis qu'au-dessous de 20°K leurs trois moments magnétiques sont couplés rigidement. On observe alors leur moment résultant.

La théorie de ce couplage a été publiée par J. Yvon; les mesures ont été étendues à des sels contenant trois atomes de chrome; deux atomes de fer et un de chrome, etc. Une anomalie de chaleur spécifique a été mise en évidence dans la région où se produit le couplage. Des couplages ont été observés dans des réseaux où deux ions spécialement rapprochés peuvent former une paire (J. Wucher). Enfin la théorie d'Yvon, développée par Wucher, a permis d'interpréter quantitativement les propriétés magnétiques du palladium, y compris le maximum de $\chi$ aux basses températures.

Les lignes qui précèdent résument l'essentiel de l'importante contribution de Foëx et ses élèves dans l'étude du paramagnétisme, mais il est un autre domaine où il a apporté une contribution non moins féconde et très originale, celle du diamagnétisme des substances mésomorphes à diverses températures.

Dans le solide $\chi$ est constant. A l'état nématique les molécules sont orientées par le champ; $\chi$ est plus petit que dans le solide et augmente avec la température. Dans le liquide isotrope $\chi$ est de nouveau constant avec une valeur voisine de celle qui correspond au solide. La loi suivant laquelle l'orientation d'ensemble des molécules diminue quand la température s'élève présente une grande analogie de forme avec celle de la disparition de l'aimantation spontanée dans les ferromagnétiques.

Cette analogie a conduit Foëx à penser que l'orientation à des températures supérieures à celle du passage à l'état isotrope doit varier, en raison inverse de $T - \theta$ comme l'aimantation des ferromagnétiques au-dessus du point de Curie. Cette prévision a été confirmée par des mesures de biréfringence magnétique exécutées par M^lle^ Zadoc-Kahn.

L'orientation des corps smectiques par le champ magnétique n'avait pas encore été observée. Foëx a pu la produire en faisant agir le champ au cours du passage de la phase isotrope à la phase smectique. En faisant cristalliser une substance nématique par refroidissement dans un champ magnétique suffisant il a obtenu un solide polycristallin dont le $\chi$ mesuré suivant le champ orienteur est le même que celui de la phase nématique. L'orientation des molécules est donc aussi complète dans le solide que dans la phase nématique.

Pour la réalisation de ce vaste programme de recherches, Foëx a été amené à imaginer un grand nombre d'appareils nouveaux dont l'emploi s'est rapidement étendu à d'autres laboratoires, en particulier des dispositifs pour la mesure précise des coefficients d'aimantation aux températures élevées, et des cryostats variés pour mesures aux basses températures.

Le premier il a indiqué et expérimenté un procédé de repérage magnétique des très basses températures utilisant la variation du paramagnétisme d'un sel, procédé qui est actuellement employé dans tous les laboratoires cryogéniques.

En marge de ses recherches Foëx a publié de nombreux Ouvrages; il a en outre collaboré à la mise au point périodique des tables de constantes sélectionnées internationales relatives au paramagnétisme et au diamagnétisme. Les dernières, parues en 1957 et comportant plus de 300 pages, représentent l'énorme travail critique de classement de milliers de données numériques en provenance des laboratoires du monde entier.

Son dévouement à la science, son attachement à ses maîtres, sa fidélité à ses amis et sa grande modestie étaient les traits essentiels de son caractère.

Il entourait ses élèves d'une totale affection; nombreux sont ceux d'entre eux qui lui doivent leur formation première et leur réussite dans la recherche, en particulier deux de nos confrères André Lallemand et Charles Fehrenbach qui, avec moi, peuvent témoigner de sa haute valeur morale et de sa parfaite dignité de vie.

Avec lui disparaît un des pionniers de la première heure qui, en 1919 aux côtés de Pierre Weiss, contribuèrent à la création et au développement du grand laboratoire de Magnétisme de Strasbourg.

Mais le flambeau n'est heureusement pas éteint et, parmi les élèves que laisse Foëx, Jean Wucher, professeur dont toute la carrière universitaire s'est écoulée à l'Institut de Physique dans le sillage de son vénéré maître, saura maintenir j'en suis sûr le prestige du laboratoire, aidé en cela par quelques-uns des dévoués collaborateurs que Pierre Weiss avait su grouper autour de lui en 1919, Robert Forrer et Alice Serres que j'ai eu la bonne fortune de connaître et d'apprécier.

Notre confrère Foëx laisse derrière lui une très nombreuse famille élevée dans le travail et la dignité. Mme Foëx, qui fut pour lui la compagne dévouée et pour ses enfants la mère de famille modèle, voudra bien trouver ici les condoléances attristées de notre Académie auxquelles je me permets de joindre l'expression de ma très fidèle et respectueuse affection.

(*) Séance du 11 mars 1963.

## PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Jean-Jacques Trillat** signale la présence de M. **Lynne L. Merritt**, Professeur de chimie analytique, Vice-Doyen de la Faculté des sciences d'Indiana, États-Unis. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— de la 8e **Assemblée générale** et de la 9e **Réunion technique** de l'**Union internationale pour la Conservation de la nature et de ses ressources**, qui se tiendront conjointement à Nairobi, Kenya, du 16 au 24 septembre 1963;

— de la 8e **Conférence régionale européenne de microscopie électronique**, qui aura lieu à Prague, du 28 août au 3 septembre 1964.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage :

— par M. **Jacques Bourcart**, un livre de M. Michel Siffre intitulé : *Hors du temps, L'expérience du* 16 juillet 1962 *au fond du gouffre de Scarasson par celui qui l'a vécue*, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **Roger Heim**, le volume IX : *Dicotyledonæ : Archichlamydeæ : Centrospermales. Caryophyllaceæ, sf. Paronychioideæ et Alsinoideæ*, de la *Flore de l'Afrique du Nord* (*Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et Sahara*) par **René Maire**, publiée par les soins de Pierre Quézel,

— par M. **Corneille Heymans**, une série de tirages à part de ses travaux de pharmacologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Emmanuel Fauré-Fremiet** :

— *Contribution à la connaissance du chondriome. Étude de ses modifications ultrastructurales pendant la spermatogenèse*, par Jean André (Thèse, Clermont-Ferrand).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Pierre Bernard. 1° *Effets microséismiques de la tempête du* 1er *décembre* 1959; 2° *Contributions de l'astronomie à la géophysique; leur importance en physique spatiale.*

2° *A pharmacological approach to the brain from its inner and outer surface.* Evarts Graham memorial lectures, 1961, by W. Feldberg.

3° *The morphological and chemical basis of the initiation of calcification in the regenerating shell of* Helix pomatia (*L.*), by Anna Abolinš-Krogis (Thèse, Uppsala).

A 15 h 35 mn l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Armand de Gramont*, présente la liste suivante :

| | |
|---|---|
| *En première ligne*........... | M. **Jean Verne**. |
| *En deuxième ligne*........... | M. **Alfred Fessard**. |
| *En troisième ligne*, ex-æquo *et par ordre alphabétique*..... | MM. **Georges Bouligand**. |
| | **Georges-Albert Boutry**. |
| | **Maurice Letort**, |
| | **Théodore Monod**. |
| A ces noms, l'Académie adjoint celui de | M. **André Blanc-Lapierre**. |

La séance est levée à 16 h 55 m.

L. B.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur la définition et quelques applications d'un tenseur de dynalpie.* Note (*) de MM. **Maurice Roy** et **Robert Legendre**.

Vers 1957, l'un de nous a dénommé « dynalpie » d'un fluide parfait le groupement $p + \rho v^2$, et en a montré la commodité, notamment en théorie de la propulsion. Récemment, R. Legendre a suggéré de généraliser cette notion en lui donnant une signification tensorielle. La présente Note précise cette extension et l'illustre par une généralisation de résultats connus sous d'autres formes, et par la simplicité d'expression obtenue.

1. Le mouvement général d'un fluide, compressible ou non, visqueux (et thermoconducteur) ou non, obéit notamment, non exclusivement, aux deux équations

$$\text{div}\,\overline{\overline{\varpi}} + \rho\frac{d\vec{v}}{dt} - \rho\vec{F} = 0 \quad \text{(équ. indéfinie)}, \tag{1}$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\,\text{div}\,\vec{v} = 0 \quad \text{(continuité)}, \tag{2}$$

où $\overline{\overline{\varpi}}$ est le « tenseur des pressions » (tenseur des contraintes d'un solide, mais avec signe inversé), $\vec{F}$ l'action massique extérieure (force à distance vraie, ou complétée en repère non galiléen par les actions massiques fictives $-\vec{\gamma}_e$ et $-\vec{\gamma}_c$; $\vec{\gamma}_e$ et $\vec{\gamma}_c$, accélérations d'entraînement et complémentaire).

L'équation (2) permet d'écrire

$$\rho\frac{d\vec{v}}{dt} = \text{div}\,(\rho\vec{v}\times\vec{v}) + \frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t}, \tag{3}$$

et de transformer (1) en

$$\text{div}\,\overline{\overline{\Delta}} + \frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} - \rho\vec{F} = 0, \tag{4}$$

en posant

$$\overline{\overline{\Delta}} \equiv \overline{\overline{\varpi}} + (\rho\vec{v}\times\vec{v}). \tag{5}$$

C'est $\overline{\overline{\Delta}}$ qui est appelé ici *tenseur de dynalpie*. Notons qu'à travers un élément de surface DS orienté et orthogonal à $\vec{v} \equiv \vec{n}v$ ($\vec{n}$, normale unitaire orientant DS) le flux élémentaire de $\overline{\overline{\Delta}}$ est

$$\text{DS}\,(\overline{\overline{\Delta}}.\vec{n}) = \text{DS}\,(\overline{\overline{\varpi}}.\vec{n} + \rho v^2\vec{n}) \tag{6}$$

qui s'identifie à DS $(p + \rho v^2)\,\vec{n}$ si le fluide est *parfait*.

La définition tensorielle $\overline{\overline{\Lambda}}$ a une portée plus large que celle du scalaire $(p + \rho v^2)$, et ne restreint pas le fluide à être parfait.

2. Considérons, à l'instant $t$, un domaine $\mathcal{V}$ d'un seul tenant, entièrement occupé par un fluide en mouvement, et complètement délimité par une surface $\Sigma$, à normale unitaire extérieure $\vec{n}$ *déterminée en tout élément*. D'un seul tenant ou non, $\Sigma$ comporte en général des portions $\Sigma_s$ et $\Sigma_f$ respectivement à contact extérieur solide (indice $s$) ou fluide (indice $f$).

3. Soit, d'abord, un fluide visqueux, et donc thermoconducteur. Les fonctions $\rho$, $\vec{v}$, $\overline{\overline{\varpi}}$ sont fonctions régulières de l'espace et du temps dans tout $\mathcal{V}$, sauf éventuellement sur $\Sigma$ (si $\Sigma_s$ est mobile, lesdites fonctions n'y sont pas régulières en $t$). Mais, en exceptant de $\mathcal{V}$ un domaine $\mathcal{V}'$ très mince, limité par $\Sigma$ et par $\Sigma'$, parallèle à $\Sigma$ et à distance de $\Sigma$ très petite, puis évanescente, on obtient, à la limite, et par application ainsi rendue licite de la formule d'Ostrogradsky à $\int_{\mathcal{V}} D\mathcal{V}\left(\operatorname{div}\overline{\overline{\Lambda}}\right)$ à l'instant considéré

$$(7)\qquad \int_{\Sigma} D\Sigma\,(\overline{\overline{\Lambda}}.\vec{n}) + \int_{\mathcal{V}} D\mathcal{V}\left[\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} - \rho\vec{F}\right] \simeq 0,$$

expression qui symbolise ($\simeq 0$) l'équivalence à zéro, du système des vecteurs élémentaires attachés aux éléments $D\mathcal{V}$ et $D\Sigma$, les grandeurs à l'instant $t$ y étant évaluées sur $\Sigma^-$ (face intérieure à $\mathcal{V}$) *et en mouvement effectif* pour les $\partial/\partial t$ (à l'instant $t^+$ ou $t^-$, selon que la surface $\Sigma$, alors regardée comme fluide, va sortir du domaine $\mathcal{V}$ (regardé comme fixe), ou y pénétrer.

Le système vectoriel, correspondant à la portion de la première intégrale relative à $\Sigma_s^-$ (face intérieure à $\mathcal{V}$ du contact solide), satisfait à l'équivalence

$$\int_{\Sigma_s^-} D\Sigma_s\,(\overline{\overline{\Lambda}}.\vec{n}) \simeq \int_{\Sigma_s^-} D\Sigma_s\,(\overline{\overline{\varpi}}.\vec{n}) + \int_{\Sigma_s^-} D\Sigma_s\,(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v}),$$

où la première intégrale du second membre est l'action globale $\left(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}}\right)$ du fluide sur $\Sigma_s$ $\left(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}}\right.$, résultante et moment résultant$\left.\right)$.

Ceci transforme (7) en

$$(8)\qquad -\left(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}}\right) \simeq \int_{\Sigma_f} D\Sigma_f\,(\overline{\overline{\Lambda}}.\vec{n}) + \int_{\Sigma_s} D\Sigma_s\,(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v}) + \int_{\mathcal{V}} D\mathcal{V}\left[\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} - \rho\vec{F}\right],$$

relation très générale qui se réduit en particulier, en cas de mouvement stationnaire $\left(\vec{v} \equiv 0 \text{ sur } \Sigma_s ;\ \partial/\partial t \equiv 0 \text{ partout}\right)$ et sans action massique $\left(\vec{F} \equiv 0\right)$, à la formule simple

$$(9)\qquad -\left(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}}\right) \simeq \int_{\Sigma_f} D\Sigma_f\,(\overline{\overline{\Lambda}}.\vec{n}),$$

qui exprime le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *L'action globale exercée sur un solide immobile par un écoulement, stationnaire et sans action massique, d'un fluide visqueux et*

*thermoconducteur est exactement opposée au système vectoriel des effluents du tenseur de dynalpie à travers la frontière fluide du domaine d'un seul tenant occupé par le fluide.*

On pressent que ce résultat, indépendant de la viscosité, doit s'appliquer au fluide parfait, limite d'un fluide à viscosité évanescente. Cette extension va être justifiée.

4. Soit, maintenant, un fluide parfait, susceptible de comporter des surfaces de discontinuité $\Omega$ traversant $\mathcal{V}$ : ondes *se propageant dans le fluide* (ondes de choc, d'accélération, etc.), *ou non* (ondes-cloisons ou surfaces de glissement). En exceptant de $\mathcal{V}$ un domaine $\mathcal{V}'$ mince, compris entre deux surfaces voisines $\Omega'$ et $\Omega''$ parallèles à $\Omega$, et appliquant la formule d'Ostrogradsky dans $(\mathcal{V} - \mathcal{V}')$, limité par $\Sigma$, $\Omega'$ et $\Omega''$, puis faisant tendre $\Omega'$ et $\Omega''$ vers $\Omega^+$ et $\Omega^-$ de $\Omega$ orienté par $\vec{n}$, et notant $\vec{v}_\Omega$ (d'ailleurs colinéaire à $\vec{n}$) la vitesse de déplacement de l'onde dans le repère d'espace adopté, on transforme, à la limite, l'équation (7) en

$$(10)\quad -(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}}) \simeq \int_{\Sigma_f} D\Sigma_f(\overline{\overline{\Delta}}.\vec{n}) + \int_{\Sigma_s^-} D\Sigma_s(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v}) + \int_\Omega D\Omega(\vec{v}_\Omega.\vec{n})\left[(\rho\vec{v})_- - (\rho\vec{v})_+\right] + \int_{\mathcal{V}} D\mathcal{V}\left[\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} - \rho\vec{F}\right].$$

Pour obtenir cette relation par passage à la limite d'un fluide à viscosité évanescente, il faudrait distinguer les quasi-ondes, à propagation ou non, de domaine $\mathcal{V}'$ ci-dessus où les éléments $D\mathcal{V}'\left[\partial(\rho\vec{v})/\partial t\right]$ donneraient, par condensation de l'élément de volume $D\mathcal{V}'$ en l'élément de surface $D\Omega$, les $D\Omega(\vec{v}_\Omega.\vec{n})\left[(\rho\vec{v})_- - (\rho\vec{v})_+\right]$. Sur la surface $\Sigma_s$, la couche-limite deviendrait surface de glissement, et le système $\int_{\Sigma_s} D\Sigma_s(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v})$ du fluide visqueux, où $\vec{v} \equiv \vec{v}_s$ ($\vec{v}_s$, vitesse du solide), deviendrait à la limite

$$(11)\quad \int_{\Sigma_s} D\Sigma_s\left\{\left[(\vec{v}.\vec{n})\rho\vec{v}\right]_s + (v_s.\vec{n})\left[(\rho\vec{v})_{\Sigma_s^-} - (\rho\vec{v})_{\Sigma_s^+}\right]\right\} \simeq \int_{\Sigma_s^-} D\Sigma_s(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v}),$$

car $\Sigma_s^+$ est, pour la surface de glissement $\Sigma_s$, sa face adhérente au solide, sur laquelle

$$\vec{v} \equiv \vec{v}_s \qquad \text{et} \qquad (\vec{v}_s.\vec{n}) = (\vec{v}.\vec{n}).$$

L'équivalence vectorielle (10) est donc *générale pour le fluide non visqueux ni thermoconducteur*, traversé ou non d'ondes quelconques $\Omega$, *mobiles ou non, à propagation ou non*, étant précisé que, sur $\Sigma_s$ et $\Sigma_f$, toutes grandeurs sont évaluées du côté intérieur à $\mathcal{V}$ et que, dans $\mathcal{V}$, tous les $\partial/\partial t$ sont évalués en mouvement effectif (instant $t^+$ ou $t^-$, selon le cas). On peut ainsi énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *A tout instant, le système vectoriel* $(\vec{\mathcal{F}}, \vec{\mathcal{G}})$ *des actions qu'un écoulement de fluide parfait, de volume continu* $\mathcal{V}$, *exerce sur les solides en contact avec lui est exactement opposé au système vectoriel composé :*

α. *des effluents élémentaires* $D\Sigma_f(\overline{\overline{\Delta}}.\vec{n})$ *du tenseur de dynalpie à travers la frontière fluide* $\Sigma_f$ *de* $\mathcal{V}$;

β. *du débit de quantité de mouvement* $d\Sigma_s(\vec{v}.\vec{n})(\rho\vec{v})$ *à travers tout élément de la frontière solide* $\Sigma_s$, *regardée comme fixe;*

γ. *de la différence* $D\Omega(\vec{v}_\Omega.\vec{n})[(\rho\vec{v})_- - (\rho\vec{v})_+]$ *des quantités de mouvement balayées par unité de temps par tout élément* $D\Omega$ *d'une surface d'onde quelconque, mobile dans* $\mathcal{V}$;

δ. *de la dérivée partielle temporelle* $D\mathcal{V}[\partial(\rho\vec{v})/\partial t]$ *effective de la quantité de mouvement incluse dans tout élément* $D\mathcal{V}$ *du volume fluide*;

ε. *d'actions opposées à l'action massique totale* $D\mathcal{V}\rho\vec{F}$ *s'exerçant sur chaque élément* $D\mathcal{V}$ *du volume fluide* (actions d'inertie d'entraînement et complémentaire comprises, en repère non galiléen).

5. L'énoncé très général précédent se simplifie beaucoup en l'absence d'actions massiques et de toute onde mobile et si le mouvement est stationnaire, ou même seulement *permanent en moyenne* comme dans un *régime* d'écoulement périodique, ou encore en *agitation turbulente* autour d'un pseudo « mouvement moyen » stationnaire.

Considérons ce cas et notons les *valeurs moyennes* temporelles, en un point fixe, par symboles soulignés, et les *fluctuations* au même point par symboles accentués.

En valeur moyenne et pour $\mathcal{V}$ et $\Sigma$ fixes, (10) devient alors

$$(12) \qquad -(\underline{\vec{\mathcal{F}}}, \underline{\vec{\mathcal{G}}}) \equiv \int_{\Sigma_f} D\Sigma_f(\underline{\overline{\overline{\Delta}}}.\vec{n})$$

et exprime le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Dans un écoulement permanent en moyenne et sans actions massiques ni ondes mobiles, l'action globale moyenne de cet écoulement sur ses frontières solides est exactement opposée au système vectoriel des effluents élémentaires de la « dynalpie moyenne » à travers ses frontières fluides.*

S'il existait des ondes *stationnaires seulement en moyenne* $(\underline{\vec{v}_\Omega.\vec{n}} \equiv 0)$, il faudrait ajouter au second membre le système vectoriel

$$\int_\Omega D\Omega\, \underline{(\vec{v}_\Omega.\vec{n})'[(\rho\vec{v})'_- - (\rho\vec{v})'_+]},$$

dont chaque élément fait jouer la corrélation des fluctuations de vitesse d'onde et des fluctuations de la différence de quantité de mouvement volumique sur les deux faces de l'onde, expression évidemment complexe, mais qui pourrait souvent être négligeable.

Par contre, l'expression très simple (12) permet, évidemment et par exemple, des applications commodes aux écoulements dans les canalisations, tuyères, propulseurs à jet, comme aussi (en repère tournant) dans des roues ailetées de turbomachines.

6. Le tenseur de dynalpie $\overline{\overline{\Delta}}$, défini par (5), a pour expression détaillée ($\zeta$, $\eta$, coefficients de viscosité de Navier; $\dot{\overline{\overline{\varepsilon}}}$, tenseur des vitesses de déformation avec

$$2\,\varepsilon_{ij} = v_{i,j} + v_{j,i};$$

$\overline{\overline{\chi}}$, tenseur sphérique unité) :

$$\overline{\overline{\Delta}} = p\overline{\overline{\chi}} + \overline{\overline{\varpi}}_v + \rho\vec{v}\times\vec{v}; \qquad \overline{\overline{\varpi}}_v = -(\zeta\,\mathrm{div}\,\vec{v})\overline{\overline{\chi}} - 2\eta\dot{\overline{\overline{\varepsilon}}},$$

où $\overline{\overline{\varpi}}_v$ est le tenseur des pressions complémentaires de viscosité et $p$ la « pression réversible », seul élément de $\overline{\overline{\varpi}}$ qui dérive du potentiel interne du fluide.

En mouvement turbulent, le *tenseur de dynalpie moyenne* s'écrit

$$\underline{\overline{\overline{\Delta}}} = (\underline{p}\overline{\overline{\chi}} + \underline{\rho}\underline{\vec{v}}\times\underline{\vec{v}}) + \underline{\overline{\overline{\varpi}}}_v + \underline{\overline{\overline{\varpi}}}_t.$$

Le tenseur moyen $\underline{\overline{\overline{\varpi}}}_t$ des « pressions complémentaires de turbulence », qui l'emporte généralement sur $\underline{\overline{\overline{\varpi}}}_v$ sauf très près des solides non vibrants où $\vec{v}'$ tend vers zéro, s'exprime

$$\underline{\overline{\overline{\varpi}}}_t = \underline{\rho}\,\underline{(\vec{v}'\times\vec{v}')} + \underline{\rho'\vec{v}'}\times\underline{\vec{v}} + \underline{\vec{v}}\times\underline{\rho'\vec{v}'} + \underline{\rho'\vec{v}'\times\vec{v}'}.$$

et se réduit, en fluide incompressible et comme bien connu, à $\underline{\rho\,\vec{v}'\times\vec{v}'}$.

(*) Séance du 11 mars 1963.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la constante de Grüneisen relative aux cristaux cubiques formés par les métaux.* Note (*) de M. **Jean Laval.**

On rapporte le paramètre $\gamma$ défini par Grüneisen — appelé constante de Grüneisen — au champ de forces et aux périodes du milieu cristallin; et l'on trouve qu'il décroît lorsque la température se rapproche du zéro absolu, et s'annule à cette température si le cristal ne devient pas supraconducteur.

A la suite de recherches expérimentales, Grüneisen [1] a trouvé que le coefficient de dilatation cubique, $\beta$, et la chaleur spécifique à volume constant, $c$, de nombreux cristaux cubiques, sont dans un rapport qui ne varie pas notablement avec la température. Et, négligeant les augmentations minimes que subissent le volume spécifique, V, et le module de compressibilité isotherme, $\varkappa$, à température croissante, il a défini un paramètre $\gamma$, à peu près constant, caractéristique de l'espèce cristalline (appelé constante de Grüneisen) :

$$\gamma = \frac{\beta}{c}\frac{V}{\varkappa}.$$

Puis, par une théorie fondée sur la thermodynamique, Grüneisen a établi la relation :

$$\gamma = -\frac{d \operatorname{Log} \omega}{d \operatorname{Log} V}, \tag{1}$$

où $d \operatorname{Log} \omega / d \operatorname{Log} V$ est le rapport moyen étendu aux pulsations, $\omega$, de toutes les oscillations harmoniques qui constituent l'agitation thermique. Cependant, Grüneisen suppose ces oscillations indépendantes les unes des autres. C'est admettre qu'elles développent des forces de rappel strictement conformes à la loi de Hooke. Si elles avaient cette propriété, le milieu cristallin ne se dilaterait point quand la température s'élève, et les pulsations $\omega$ resteraient constantes. D'autre part, les expériences de Grüneisen portent sur des cristaux qui sont à des températures moyennes, c'est-à-dire, pour un cristal qui fond à la température absolue, $\Theta_F$, elles s'étendent sur des températures comprises d'ordinaire entre $\Theta_F/4$ et $3\,\Theta_F/4$.

Cette Note a pour sujet la variation qui affecte le pramètre $\gamma$, relatif aux cristaux cubiques formés par les métaux, quand la température tombe de $\Theta_F/4$ au zéro absolu.

Après avoir rapporté les tensions thermiques au champ de forces et aux translations fondamentales du milieu cristallin [2], j'ai pu évaluer, à partir des mêmes données, le coefficient de dilatation $\beta$, puis le paramètre $\gamma$ [3]. Je ne retombe pas sur la signification (1) que Grüneisen attribue à ce paramètre.

Même aux températures immédiatement supérieures au zéro absolu, les forces de rappel que l'agitation thermique développe entre les atomes

n'obéissent pas strictement à la loi de Hooke. Néanmoins, l'agitation thermique reste analysable, en composantes harmoniques ([4]). Mais ces composantes ne sont pas indépendantes les unes des autres. Elles comprennent des oscillations fondamentales, qui se confondraient avec les oscillations harmoniques prises en compte par Grüneisen si les forces de rappel devenaient conformes à la loi de Hooke, et des oscillations secondaires produites par les interférences entre les oscillations fondamentales.

Un cristal métallique, cubique, formé de N atomes, est le siège de 3 N oscillations fondamentales, toutes du genre acoustique

$$u^{m}_{\alpha,S\tau} = c_{\alpha,S\tau} A_{S\tau} \cos 2\pi(\nu_{S\tau} t - \mathbf{Sm}) \qquad \alpha = 1, 2, 3; \qquad \sum_{\alpha} c^2_{\alpha,S\tau} = 1, \tag{2}$$

**m** est une translation du réseau cristallin. Ces 3 N oscillations se rapportent à N vecteurs d'onde fondamentaux, **S**, chacun d'eux étant commun à trois oscillations rectilignes, orthogonales, qui ont des fréquences distinctes $\nu_{S1}$, $\nu_{S2}$, $\nu_{S3}$. Donc S pris comme indice court de 1 à N, et l'indice $\tau$ de 1 à 3. Aux basses températures : de $\Theta_F/4$ au zéro absolu, les oscillations secondaires restent négligeables et l'oscillation globale faite par chaque atome se réduit sensiblement à la résultante des 3 N oscillations fondamentales.

Bien que les oscillations fondamentales ne soient pas indépendantes, aux températures inférieures à $\Theta_F/4$, chacune d'elles prend sensiblement la même énergie moyenne, $W_{S\tau}$, qu'un oscillateur harmonique ayant la même fréquence, $\nu_{S\tau}$. Et la dérivée, par rapport à la température absolue, $\Theta$, de cette énergie moyenne, varie, à peu près, comme la fonction d'Einstein,

$$\mathcal{E}_{S\tau} = \left[\frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}\right]_{S\tau}; \qquad x_{S\tau} = \frac{h\nu_{S\tau}}{k\Theta}. \tag{3}$$

La tension thermique, isotrope, qui a lieu dans les cristaux métalliques, cubiques, est une fonction linéaire de facteurs, $\xi_{S\tau}$, qui se rapportent chacun à une seule oscillation fondamentale

$$\xi_{S\tau} = \frac{g_{S\tau}}{\mu\omega^2_{S\tau}} \qquad (\omega = 2\pi\nu); \tag{4}$$

$\mu$ est la masse d'un atome. Et les axes de coordonnées étant parallèles aux axes de symétrie quaternaire du cristal, la température inférieure à $\Theta_F/4$, à quelques termes minimes près qui dérivent d'énergies potentielles tri-atomiques, il vient

$$\left\{\begin{aligned} g_{S\tau} &= g_{iS\tau} + g_{eS\tau},\\ g_{iS\tau} &= -\sum_{\alpha\beta}(c_\alpha c_\beta)_{S\tau} \sum_{a} D^{1\alpha\beta}_{a} a^1 \sin^2\pi\mathbf{Sa}; \qquad \mathbf{a} = \mathbf{m} - \mathbf{p},\\ g_{eS\tau} &= \frac{1}{2}\mathcal{C}_3 \nu \left[\sigma^2\varphi^2(\sigma)\left(\sum_{\alpha} q^\alpha c_\alpha\right)^2\right]_{S\tau} \qquad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \end{aligned}\right. \tag{5}$$

De même, aux basses températures, l'égalité suivante est satisfaite sans erreur sensible

$$(6)\qquad \mu\omega_{S\tau}^2 = -2\sum_{\alpha\beta}(c_\alpha c_\beta)_{S\tau}\sum_a C_a^{\alpha\beta}\sin^2\pi\mathbf{Sa} + \mathcal{C}_2 v\left[\sigma^2\varphi^2(\sigma)\left(\sum_\alpha c_\alpha q^\alpha\right)^2\right]_{S\tau}.$$

Dans ces formules, $C_a^{\alpha\beta}$ et $D_a^{1\alpha\beta}$ sont respectivement les dérivées secondes et troisièmes de l'énergie potentielle du cristal, par rapport aux composantes rectangulaires, $a_\alpha$, des translations, **a**, qui transportent un atome (en position moyenne **p**) sur un autre (en position moyenne **m**); et $a^1$ est la composante de **a** suivant l'axe de coordonnée $\overrightarrow{Ox^1}$. (Les cristaux envisagés ayant une symétrie cubique, le facteur $g_{S\tau}$ conserve la même grandeur si l'on substitue aux produits, $D_a^{1\alpha\beta}a^1$, les produits $D_a^{2\alpha\beta}a^2$ ou $D_a^{3\alpha\beta}a^3$). Les électrons de conductibilité forment un milieu qui a, tel qu'un fluide, une compressibilité pure, c'est-à-dire, fonction seulement de la condensation $\chi = -\sum_\alpha t_{\alpha\alpha}$. Et, dans la série de Taylor qui exprime l'énergie potentielle du cristal, $\mathcal{C}_2$ et $\mathcal{C}_3$ sont les coefficients (de compressibilité) respectivement en facteur de $\chi^2$ et de $\chi^3$. Enfin, $v$ est le volume de la maille élémentaire, $q^\alpha$ un cosinus directeur du vecteur d'onde;

$$(7)\qquad \sigma = 2\pi|\mathbf{S}|;\qquad \varphi(\sigma) = 3\frac{\sin y - y\cos y}{y^3}\qquad (y = \sigma R),$$

R étant le rayon des atomes supposés sphériques. Ainsi tout facteur $g_{S\tau}$ (5) a deux composantes $g_{iS\tau}$ et $g_{eS\tau}$. Mais la seconde, $g_{eS\tau}$, étant très petite par rapport à la première, tout facteur $g_{S\tau}$ est essentiellement fonction des dérivées troisièmes $D_a^{1\alpha\beta}$.

D'autre part, la chaleur spécifique, $c$, d'un cristal métallique, cubique, est la somme de quatre termes :

$$c = c_0 + c_e + c_m + c_n.$$

qui reviennent respectivement aux oscillations thermiques, aux électrons de conductibilité, au magnétisme des atomes, et aux magnétismes de leurs noyaux. Cela posé, je trouve ([3])

$$(8)\qquad \left\{\begin{aligned} &\gamma = \frac{G}{1+r},\\ &G = \frac{\sum_{S\tau}\xi_{S\tau}\mathcal{E}_{S\tau}}{\left(1+\frac{H\varkappa}{\mu^2 V}\right)\sum_{S\tau}\mathcal{E}_{S\tau}};\qquad r = \frac{c_e + c_m' + c_n}{c_0},\end{aligned}\right.$$

$H$ est un coefficient propre au milieu cristallin, lequel, quand la température s'élève à partir du zéro absolu, diminue d'abord, puis augmente. Mais aux basses températures, la variation relative du coefficient $H$ n'atteint que quelques dixièmes, et le rapport $H\varkappa/\mu^2$ V reste de l'ordre

de $10^{-2}$. Notons que les sommes inscrites au numérateur et au dénominateur dans l'expression du paramètre $G$ s'étendent l'une et l'autre aux 3 N oscillations fondamentales (2). Donc ce paramètre ne varie point avec la forme ni avec le volume du cristal; à température donnée, c'est une caractéristique de l'espèce cristalline.

Du zéro absolu de la température au point de fusion $\Theta_F$, les facteurs $\xi_{S\tau}$ (4) restent à peu près constants ([2]). Mais ils sont inégaux. D'abord, pour un même vecteur d'onde **S**, les deux facteurs $\xi_{S2}$ et $\xi_{S3}$ relatifs aux oscillations transversales, ou approximativement transversales, sont, dans l'ensemble, plus grands que le facteur $\xi_{S1}$ relatif aux oscillations longitudinales, ou approximativement longitudinales, car la pulsation $\omega_{S1}$ excède les pulsations $\omega_{S2}$ et $\omega_{S3}$. Et la direction du vecteur d'onde **S** et la direction, ou polarisation, $\tau$, de l'oscillation étant données, le facteur $\xi_{S\tau}$ diminue avec le module du vecteur d'onde.

On sait que lorsque le vecteur **S** décroît sans changer de direction, chaque pulsation $\omega_{S\tau}$ ($\tau$ constant) diminue. Et la cause principale de cette diminution est que les dérivées secondes $C_a^{\alpha\beta}$ décroissent, en grandeur absolue, quand la distance $|\mathbf{a}|$ grandit. De même, lorsque le vecteur **S** décroît suivant une même direction, chaque facteur $\xi_{S\tau}$ (4) ($\tau$ constant) diminue, et c'est principalement pour une raison semblable, à savoir que les dérivées troisièmes $D_a^{\iota\alpha\beta}$ décroissent, en grandeur absolue, lorsque la distance $|\mathbf{a}|$ augmente. Mais pour un même accroissement de la distance (se rapportant à la même différence $|\mathbf{a}' - \mathbf{a}|$), la diminution relative des dérivées troisièmes l'emporte sur celle des dérivées secondes. En conséquence, bien que dans l'expression du facteur $g_{S\tau}$ (5) chaque dérivée troisième $D_a^{\iota\alpha\beta}$ soit multipliée par $a^\iota$, lorsque le vecteur **S** décroît, en gardant la même direction, la diminution relative du facteur $g_{S\tau}$ excède celle du carré de la pulsation $\omega_{S\tau}$ (6); donc le facteur $\xi_{S\tau}$ décroît. Et quand le module du vecteur **S** s'annule, le facteur $\xi_{S\tau}$ tend vers une limite constante, $\xi_{0S\tau}$, indépendante de $\sigma$ (7), entièrement déterminée par la direction du vecteur **S** et la polarisation $\tau$ de l'oscillation.

$$(9)\qquad \xi_{0S\tau} = \frac{1}{2}\,\frac{\sum_{\alpha\beta}(c_\alpha c_\beta)_{S\tau}\left[\sum_{\eta\zeta} q_\eta q_\zeta\left(\sum_a D_a^{\iota\alpha\beta} a^\iota a^\eta a^\zeta\right)\right] - 2\mathcal{C}_3 v\left(\sum_\alpha c_\alpha q^\alpha\right)^2_{S\tau}}{\sum_{\alpha\beta}(c_\alpha c_\beta)_{S\tau}\left[\sum_{\eta\zeta} q_\eta q_\zeta\left(\sum_a C_a^{\alpha\beta} a^\eta a^\zeta\right)\right] - 2\mathcal{C}_2 v\left(\sum_\alpha c_\alpha q^\alpha\right)^2_{S\tau}}.$$

D'autre part, toute fonction $\mathcal{E}_{S\tau}$ (3) décroît quand la température s'abaisse. Et, lorsque la température est voisine du zéro absolu, toute fonction $\mathcal{E}_{S\tau}$ est d'autant plus petite que la fréquence $\nu_{S\tau}$ est plus élevée, donc que le vecteur d'onde **S** et le facteur $\xi_{S\tau}$ sont plus grands. En conséquence, lorsque la température s'abaisse à partir de $\Theta_F/4$, ce sont les produits $\xi_{S\tau}\,\mathcal{E}_{S\tau}$ où entrent les facteurs $\xi_{S\tau}$ les plus grands qui décroissent le plus vite, et, à la même température, ce sont donc les plus petits; d'où il résulte que le facteur $G$ (8) diminue continuellement et tend, lorsque

la température tombe au zéro absolu, vers une limite, $G_0$, constante, déterminée sensiblement par les facteurs $\xi_{0s\tau}$ (9).

En outre, aux températures proches du zéro absolu, on a sensiblement

$$c_0 = A\Theta^3; \quad c_e = B\Theta; \quad c_m = C\Theta^{\frac{3}{2}},$$

$A$, $B$ et $C$ étant des constantes. Toutefois, si le cristal prend l'état de supraconductibilité, $c_m = 0$, et dans cet état, approximativement :

$$c_e = a \exp - b/\Theta$$

$a$ et $b$ étant aussi des constantes. D'autre part, si les noyaux des atomes ont un spin, I, mais n'ont pas de moment électrique quadrupolaire, la chaleur spécifique $c_n$ varie comme la différence

$$\left(\frac{x}{\operatorname{sh} x}\right)^2 - \left(\frac{(2\mathrm{I}+1)x}{\operatorname{sh}(2\mathrm{I}+1)x}\right)^2,$$

où $x = \varepsilon/2k\Theta$, et où $\varepsilon$ est l'intervalle entre les niveaux d'énergie magnétique. Et quand les noyaux sont porteurs d'un moment électrique quadrupolaire, la variation de la chaleur spécifique $c_n$ reste, en gros, la même quand la température s'abaisse. Donc, lorsque la température tombe au zéro absolu, le rapport $r$ (8) tend vers l'infini, sauf si le cristal devient supraconducteur. En ce cas, le rapport $r$ s'annule au zéro absolu.

Aux températures moyennes, de $\Theta_F/4$ à $3\,\Theta_F/4$, les oscillations secondaires ne contribuent encore que pour de faibles parts à la tension thermique et à la chaleur spécifique; et toutes les fonctions $\mathcal{E}_{s\tau}$ (3) sont à peine inférieures à l'unité, tandis que les rapports $H\varkappa/\mu^2 V$ et $r$ (8) restent minimes comparés à l'unité; de la sorte, le paramètre $\gamma$ a sensiblement pour expression

$$\gamma = \frac{1}{3N}\sum_{s\tau}\xi_{s\tau} = \bar{\xi}$$

et $\bar{\xi}$ est la grandeur moyenne des 3 N facteurs $\xi_{s\tau}$. Je retombe ainsi sur la conclusion que Grüneisen a tirée de ses expériences : aux températures moyennes le paramètre $\gamma$ reste à peu près constant.

Mais quand la température s'abaisse au-dessous de $\Theta_F/4$, le paramètre $\gamma$ diminue, d'abord comme le paramètre $G$ (8), lentement (³); puis sa diminution devient rapide lorsque la chaleur spécifique $c_0$ tombe au-dessous de la chaleur spécifique $c_e$; enfin il s'annule au zéro absolu, excepté lorsque le cristal devient supraconducteur, auquel cas il tend vers la limite inférieure $G_0$ du paramètre $G$ (8). Et s'il intervient une chaleur spécifique nucléaire, $c_n$, le paramètre $\gamma$ passe par un minimum (sensiblement à la température où la chaleur spécifique $c_n$ est maximale) avant d'atteindre sa limite, zéro ou $G_0$. Remarquons enfin que, dans le cas où la chaleur spécifique $c_m$ est nulle, et où le cristal ne devient pas supraconducteur, la dérivée $d\gamma/d\Theta$ s'annule aussi au zéro absolu de la température.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) E. GRÜNEISEN, *Handbuch der Physik* X, 1926, p. 1, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1926.

(2) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 577.

(3) J. LAVAL, *Ibid.*, 22, 1961, p. 451, 465, 737 et 783.

(4) J. LAVAL, *Ibid.*, 20, 1959, p. 1 et 451.

(5) D. BIJL et H. PULLAN, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 290; *Phisica*, 21, 1955, p. 285; T. H. K. BARRON, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 720.

MINÉRALOGIE. — *Sur la formation de la kaolinite par altération de l'albite à 200°C en présence de* $CO_2$. Note (*) de Mme **Martine Lagache**, MM. **Jean Wyart** et **Germain Sabatier**.

L'albite soumise à l'action de l'eau à 200°C en présence de $CO_2$, libère en solution de la soude et de la silice. Dans le résidu solide provenant de cette réaction nous avons observé, par diffraction des rayons X, la formation de boehmite et de kaolinite.

La genèse des argiles par l'altération des feldspaths à basse température, qui joue un rôle important dans la nature, a suscité de nombreuses expériences dont les résultats sont souvent contradictoires.

C'est ainsi qu'à température ordinaire, Armstrong [1] obtient après attaque par l'eau d'une albite et d'un microcline, des diagrammes de rayons X analogues à ceux des produits initiaux mais présentant des raies plus diffuses. Un traitement du résidu en autoclave, à 300°C, en présence d'eau, fait apparaître les raies à 4,46 et 1,49 Å de la kaolinite.

Des expériences d'altération faites par Norton [2] entre 250 et 350°C, par l'eau en présence de $CO_2$, sur diverses silicates, le conduisent à conclure qu'en dessous d'une température de 250°C, il n'apparaît aucun minéral argileux.

Par contre, Morey et Chen [3] observent aux rayons X, sur des cristaux d'albite traités par l'eau chaude à 100 et 200°C, la formation de boehmite, de paragonite et de kaolinite.

Nos expériences [(4), (5)] sur la dissolution des feldspaths dans l'eau pure ou chargée de $CO_2$ à 200°C suggèrent la possibilité de telles synthèses. Rappelons en effet que durant la première phase de la dissolution, il y a départ de la silice et du sodium dans les proportions existant dans le feldspath, et concentration d'un résidu purement alumineux. Dans une phase ultérieure la solution se sature en silice et la partie insoluble est un mélange de silice et d'alumine.

S'il est donc exclu qu'une genèse d'argile puisse se produire au début de la dissolution, cette formation dans la suite de l'attaque est tout à fait vraisemblable. Des expériences récentes [6] ont confirmé le premier point, et permis d'identifier la boehmite comme produit de la réaction.

Nos essais ont été conduits en vue d'obtenir une éventuelle formation d'argile. Dans ce but, 200 mg d'albite en grains de 10 μ ont été mis en contact avec 30 ml d'eau pure sous une pression de $CO_2$ de 5 bars et portés à 200°C pendant 10 jours. Au bout de ce temps la solution, recueillie et analysée, qui est saturée en silice est remplacée par de l'eau pure pour un nouveau cycle d'attaque. L'opération a été répétée six fois afin d'obtenir

une dissolution suffisante de l'albite. Le bilan chimique final de l'altération se présente comme suit :

| | Composition initiale de l'albite (mg). | En solution (mg). | Résidu solide par différence (mg). |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 39 | – | 39 |
| $SiO_2$ | 137,4 | 36 | 101,4 |
| $Na_2O$ | 23,6 | 17,4 | 6,2 |

Les produits formant le résidu solide ont été identifiés par diffraction des rayons X : il s'agit d'un mélange d'albite, de boehmite et de kaolinite. Les raies de diffraction de la boehmite sont fines, indiquant la présence d'un corps bien cristallisé.

Il en est de même pour l'albite, bien que les 3/4 du minéral initialement présent aient été détruits. Ceci confirme qu'on est bien en présence d'une dissolution du minéral et non d'une réaction d'hydratation et de gélification comme pouvaient le suggérer les données de L. C. Armstrong [1].

En ce qui concerne la kaolinite, toutes les raies 00l sont fines; on remarque en outre que les raies situées entre 4,46 et 4,12 Å sont remplacées par une bande de diffraction dont le maximum d'intensité se trouve à 4,46 Å. Une étude attentive du diagramme montre que le produit obtenu est proche d'une kaolinite avec désordre par glissement des feuillets selon *b* [7] (tableau I).

TABLEAU I.

| *d*. | I. | | *hkl*. | *d*. | I. | | *hkl*. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7,16.... | F | Kaolinite | 001 | 2,38.... | f | Kaolinite | 003 |
| 6,4..... | f | Albite | – | 2,345... | TF | Kaolinite / Boehmite | $20\bar{2}$, 131 / – |
| 6,14.... | m | Boehmite | – | 2,13.... | tf | Albite | – |
| 4,46.... | m (*) | Kaolinite | 020 | 1,975... | tf | Kaolinite | 203, 132 |
| 4,0..... | f | Albite | – | 1,89.... | tf | Albite | – |
| 3,8..... | f | » | – | 1,855... | m | Boehmite | – |
| 3,65.... | f | » | – | 1,845... | F | » | – |
| 3,56.... | F | Kaolinite | 002 | 1,67.... | f | Kaolinite / Boehmite | 204 / – |
| 3,51.... | f | Albite | – | 1,49.... | f | Kaolinite | 060, $33\bar{1}$ |
| 3,35.... | f | » | – | 1,455... | f | Boehmite | – |
| 3,195... | TF | Albite / Boehmite | – | 1,435... | f | Kaolinite | 005 |
| 2,94.... | f | Albite | – | 1,31.... | f | Boehmite | – |
| 2,52.... | f | Kaolinite | $20\bar{1}$, 130 | | | | |
| 2,46.... | f | » | $13\bar{1}$, 200 | | | | |

(*) Bande de diffraction.

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible.

*En résumé*, un minéral argileux de la famille de la kaolinite s'est formé en association avec la boehmite au cours de la dissolution de l'albite à température relativement basse, en présence de $CO_2$. En modifiant les conditions expérimentales, et particulièrement la composition chimique

du milieu, nous espérons agir sur la marche de la réaction, pour obtenir la formation d'autres minéraux argileux.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) LEE C. ARMSTRONG, *Am. Min.*, 25, 1940, p. 810.
(2) F. H. NORTON, *Am. Min.*, 24, 1941, p. 1.
(3) G. W. MOREY et W. T. CHEN, *Am. Min.*, 40, 1955, p. 996.
(4) Mme M. LAGACHE, J. WYART et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2019.
(5) Mme M. LAGACHE, J. WYART et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2296.
(6) J. WYART, A. OBERLIN et C. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 554.
(7) ROBERTSON, BRINDLEY et MACKENZIE, *Am. Min.*, 39, 1954, p. 118.

*(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur certains complétés des ensembles ordonnés munis d'opérations : complétés de Dedekind et de Kurepa des ensembles partiellement ordonnés.* Note (*) de M. **Lambros Dokas**, présentée par M. Paul Montel.

M. G. Kurepa a défini, dans sa thèse, un complété d'un ensemble totalement ordonné E différent de son complété par la méthode de Dedekind (qui consistait à remplir les lacunes de E).

Cette complétion consistait à remplacer chaque $e \in E$ par :

— le triple $e^-$, $e$, $e^+$ si $e$ est à la fois limite à gauche et à droite dans E;

— la paire $e^-$, $e$, si $e$ est une limite à gauche dans E, sans l'être à droite;

— la paire $e$, $e^+$, si $e$ est une limite à droite dans E, sans l'être à gauche;

— par $e$, si $e$ est un élément isolé de E,

et toute lacune $l$ de E par une paire $l^-$, $l^+$, tous ces ensembles de un, deux, trois éléments étant rangés les uns par rapport aux autres selon un ordre évident, dérivant de celui de E. M. Krasner a donné, dans le cas particulier où E est la droite réelle $\mathfrak{R}$ (ordonné par son ordre habituel) une autre interprétation de ce complété (qu'il a appelé la droite semi-réelle $\mathfrak{S}$), en montrant qu'on peut l'interpréter à la manière de complété des espaces métriques en remplaçant les suites de Cauchy par les suites asymptotiquement monotones et la condition d'équivalence métrique par une autre, provenant de la relation d'ordre. En vue des applications aux espaces ultramétriques et aux corps valués, il a étendu les opérations rationnelles de $\mathfrak{R}$ à certaines parties de $\mathfrak{S}$ (ou de $\mathfrak{S} \times \mathfrak{S}$ dans le cas des opérations binaires) en indiquant un principe général permettant de déterminer, pour toute opération (de dimension quelconque) sur $\mathfrak{R}$ le plus grand sous-ensemble de $\mathfrak{S}^n$, où l'on peut raisonnablement l'étendre, ainsi que la manière dont cette extension doit être faite. Il a d'ailleurs suggéré que ces méthodes s'appliquent, avec les modifications évidentes, au complété de Kurepa de tout ensemble totalement ordonné.

J'ai pu généraliser les méthodes de Kurepa et de Krasner aux ensembles partiellement ordonnés E où ils donnent en général (contrairement au cas de l'ordre complet) deux complétés différents de E, celui de Krasner $\tilde{E}_{Kr}$ étant, en général, plus fin que celui $\tilde{E}_{Ku}$ de Kurepa, $\tilde{E}_{Ku}$ pouvant être considéré comme quotient de $\tilde{E}_{Kr}$ par une relation d'équivalence compatible avec l'ordre. D'autre part, si E est muni d'une opération (ou de plusieurs opérations), j'ai pu déterminer, en me servant du même principe, que dans le cas totalement ordonné, le domaine maximal, où cette opération (ou ces opérations) peuvent être étendues en tant que celle (ou celles) de $\tilde{E}_{Kr}$ ou $\tilde{E}_{Ku}$ ainsi que la manière de faire cette extension.

La présente Note est consacrée au rappel de la notion bien connue du complété de Dedekind d'un ensemble partiellement ordonné E et définit son complété de Kurepa.

Soit E un ensemble (partiellement) ordonné. On sait qu'on appelle coupure de E un couple $(E_1, E_2)$ de sous-ensembles disjoints de E tels qu'un $x \in E$ est supérieur à tout $y \in E_1$ si et seulement si $x \in E_2$ et qu'un $x \in E$ est inférieur à tout $y \in E_2$ si et seulement si $x \in E_1$. $E_1$ est dit la classe

inférieure de la coupure considérée et $E_2$ sa classe supérieure. Si $\overline{E}$ est un sous-ensemble de E, il existe toujours deux coupures sup $\overline{E}$ et inf $\overline{E}$ définies comme suit :

La classe supérieure $E_2$ de sup $\overline{E}$ est définie comme l'ensemble $E_2$ de tous les $x \in E$ tels que pour tout $y \in \overline{E}$, $x > y$, et sa classe inférieure est l'ensemble $E_1$ des $x \in E$ tels que pour tout $y \in E_2$, $x < y$. Inf $\overline{E}$ se définit d'une manière analogue, en renversant les rôles de $E_1$, $E_2$ par rapport à $\overline{E}$. On vérifie sans peine que Sup $\overline{E}$ et Inf $\overline{E}$ sont bien des coupures et que $\overline{E}$ est contenu dans la classe inférieure de sup $\overline{E}$ et dans la classe supérieure de inf $\overline{E}$. On dit que $e \in E$ est un élément limite à gauche si la classe inférieure de inf $\{e\}$ n'a pas de dernier élément, et qu'il est un élément limite à droite si la classe supérieure de sup $\{e\}$ n'a pas de premier élément. Une coupure $c = (E_1, E_2)$ est dite une lacune si $E_1$ n'a pas de dernier élément, ni $E_2$ de premier élément. On dit qu'une classe d'une coupure est définie par un $e \in E$ si elle est la classe inférieure de sup $\{e\}$ (ce qui a lieu si et seulement si $e$ est son dernier élément) ou la classe supérieure de inf $\{e\}$ (ce qui a lieu si et seulement si $e$ est son premier élément). D'ailleurs,

$$\sup\{e\} = (\{x \in E;\ x \leqq e\},\quad \{x \in E;\ x > e\})$$

et

$$\inf\{e\} = (\{x \in E;\ x < e\}, \{x \in E;\ x \geqq e\}).$$

*Complété de Dedekind.* — Soit $\mathfrak{C}$ l'ensemble des classes inférieures et supérieures non vides de toutes les coupures de E (où, dans le cas où deux classes de coupures différentes coïncident en tant qu'ensembles, il y a lieu de les distinguer; ce cas se produit pour E dans les coupures $(\emptyset, E)$ et $(E, \emptyset)$.

Soit $\tilde{d}$ la relation d'équivalence telle que $E'$, $E'' \in \mathfrak{C}$ tels que $E' \neq E''$ soient congrues $(\text{mod } \tilde{d})$, si et seulement si :

1° ou bien ils sont deux classes d'une même coupure qui n'est pas un *saut*, c'est-à-dire telle que, au moins une de ces classes ne soit engendrée par aucun $e \in E$;

2° ou bien les deux classes sont engendrées par un même élément $e \in E$ (donc sont les classes des coupures différentes inf $\{e\}$ et sup $\{e\}$). Un $e \in E$ sera identifié avec la classe $(\text{mod } \tilde{d})$ contenant les classes qu'il engendre, et une lacune $l$ avec l'ensemble de ses classes.

L'ensemble $\tilde{E} = \mathfrak{C}/\tilde{d}$ qui est ainsi identifié à la réunion de E et de l'ensemble L (E) de ses lacunes est ordonné comme suit : chaque classe $(\text{mod } \tilde{d})$ dans $\mathfrak{C}$ contient au moins une (quelquefois deux) classes supérieures de coupures, et l'on posera $x < y$ $(x,\ y \in \mathfrak{C}/\tilde{d},\ x \neq y)$ si une classe supérieure $E_x \in x$ contient forcément au sens strict une classe supérieure $E_y \in y$ on vérifie sans peine que c'est un ordre partiel prolongeant celui de E).

*Complété de Kurepa.* — Soit $\sim$ la relation d'équivalence dans $\mathfrak{C}$, telle que $E'$, $E'' \in \mathfrak{C}$, $E' \neq E''$, soient équivalentes (mod $\sim$) si et seulement si ils sont les classes (de inf $\{e\}$ et de sup $\{e\}$ engendrées par un même $e$ ce qui montre que $\sim$ est plus fine que $\tilde{d}$).

On posera $E' < E''$ si et seulement si :

*a.* ou bien chacun des $E'$ et $E''$ est la classe inférieure d'une coupure et $E' \subset E''$;

*b.* ou bien chacun des $E'$, $E''$ est la classe supérieure d'une coupure et $E' \supset E''$;

*c.* ou bien $E'$ est la classe inférieure d'une coupure et $E''$ la classe supérieure d'une coupure (pouvant être identique à la précédente ou différente d'elle), et $E' \cap E'' = \emptyset$. On vérifie sans peine que cette relation est un ordre partiel préservé par $\sim$, donc induit un ordre dans $\mathfrak{C}/\sim$. Le complété de Kurepa est $\tilde{E}_{Ku} = \mathfrak{C}/\sim$ organisé par l'ordre précédent, et l'on applique E dans $\tilde{E}_{Ku}$ avec préservation d'ordre en appliquant $e \in E$ sur la classe d'équivalence dans $\mathfrak{C}$ (mod $\sim$) formée de la classe supérieure de inf $\{e\}$ et la classe inférieure de sup $\{e\}$, cette application sera considérée comme une identification. Soit $e \in E$, si $(E_1, E_2) = \inf\{e\}$, $e$ est le premier élément de $E_2$ et si $E_1$ n'a pas de dernier élément, autrement dit si $e$ est un élément limite à gauche, $E_1$ (qui est à la fois, dans ce cas, élément de $\mathfrak{C}$ et de $\tilde{E}_{Ku} = \mathfrak{C}/\sim$) sera noté $e^-$ [dans le cas contraire, si $e'$ est le plus grand élément de $E_1$, $E_1$ est bien un élément de $\mathfrak{C}$ mais non de $\tilde{E}_{Ku}$ et sa classe (mod $\sim$), qui contient encore la classe supérieure de inf $\{e'\}$ est notée, par identification précédente, $e'$]. De même, si $e$ est un élément limite à droite, la classe supérieure de sup $\{e\}$ n'a pas de plus petit élément et sera notée $e^+$. Enfin, si $l$ est une lacune $l = (E_1, E_2)$, $E_1$ sera notée $l^-$ et $E_2$ sera notée $l^+$.

Si $x = e^-$, $e$, $e^+$ ou $l^-$, $l^+$, $e$ ou $l$ [qui est la classe (mod $\tilde{d}$) contenant la classe $x$ (mod $\sim$)] sera dite la *valeur de Dedekind* de $x$; et $\xi = -$, o, $+$ s'appelle l'*espèce de Kurepa* (ou le *signe d'espace*) de $e^\xi$ (où l'on pose $e = e^0$) ou de $l^\xi$. Visiblement, si E est le complété de Dedekind avec son ordre, $\tilde{E}_{Ku}$ peut s'identifier avec un sous-ensemble de $\tilde{E} \times \{-, 0, +\}$ dont la projection sur $\tilde{E}$ est $\tilde{E}$ et dont l'ordre se déduit lexicographiquement de celui de $\tilde{E}$ et de l'ordre $- < 0 < +$ de $\{-, 0, +\}$.

(*) Séance du 11 mars 1963.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Sur des fonctions d'entiers se rapportant au théorème de Ramsey.* Note (*) de M. **Claude Frasnay**, présentée par M. Henri Villat.

Le théorème de Ramsey pour les ensembles finis fait apparaître certaines fonctions d'entiers $\varphi_m^k(n)$ et $\psi_m^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$. Des majorants et (dans certains cas) des minorants de ces fonctions ont été proposés par F. P. Ramsey, T. Skolem, P. Erdös, G. Szekeres, R. E. Greenwood et A. M. Gleason. La présente Note se situe dans le prolongement de ces travaux.

1. Pour deux entiers $m \geq 0$, $k \geq 1$, notons $N_m$ l'ensemble des entiers $\geq m$, et $\mathcal{F}_m^k$ l'ensemble (ordonné) des applications $f(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ de $(N_m)^k$ dans $N_m$.

Pour tout ensemble E, nous désignons par $\mathfrak{P}_m(E)$ l'ensemble des parties de E qui possèdent $m$ éléments. Lorsque $k$ ensembles $A_1, A_2, \ldots, A_k$ (de réunion A) sont deux à deux disjoints, nous disons que la suite $(A_1, A_2, \ldots, A_k)$ est un *k-partage* de A.

1.1. Le théorème de Ramsey ([1]) concerne les $k$-partages des ensembles $\mathfrak{P}_m(E)$. Sous la forme améliorée donnée en ([3]), il exprime l'existence dans $\mathcal{F}_m^k$ d'une fonction minimale $\psi_m^k$ ayant la propriété suivante : *Pour tout ensemble* E *tel que* Card (E) $\geq \psi_m^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ *et tout k-partage* $(A_1, A_2, \ldots, A_k)$ *de* $\mathfrak{P}_m(E)$, *il existe une partie* F *de* E *et un indice* $i$ $(1 \leq i \leq k)$ *tels que* Card (F) $\geq n_i$ *et* $\mathfrak{P}_m(F) \subset A_i$.

Chaque fonction $\psi_m^k$ est symétrique en $n_1, n_2, \ldots, n_k$. Ainsi :

$$\psi_0^k(n_1, n_2, \ldots, n_k) = \operatorname*{Max}_{1 \leq i \leq k} n_i, \qquad \psi_1^k(n_1, n_2, \ldots, n_k) = 1 - k + \sum_{1 \leq i \leq k} n_i.$$

En outre,

$$\psi_m^1(n_1) = n_1, \qquad \psi_m^{k+1}(n_1, n_2, \ldots, n_k, m) = \psi_m^k(n_1, n_2, \ldots, n_k).$$

1.2. En ([1]) et ([2]), seule était envisagée la fonction

$$\varphi_m^k(n) = \psi_m^k(n, n, \ldots, n).$$

Dans cet ordre d'idées, nous avons obtenu le résultat suivant :

Proposition. — *Pour $k$ fixé, posons $\Phi_m(n) = \varphi_m^k(n+1)$ et notons $\Phi_m^{(n)}$ la composée de $k(n-m)$ fonctions $\Phi_m$. Alors*

$$n > m \quad \Rightarrow \quad \Phi_{m+1}(n) \leq 1 + \Phi_m^{(n)}(m).$$

Comme conséquence, en tenant compte de $\varphi_1^k(n) = 1 + k(n-1)$, on obtient pour $\varphi_2^k(n)$ (lorsque $k \geq 2$) le majorant

$$\mu = 1 + \frac{k^{k(n-2)+1} - 1}{k - 1}.$$

Notons que le majorant de $\varphi_2^k(n)$ proposé en ([2]) était $k^{1+k}(\mu - 1)$.

1.3. Pour $n_1, n_2, \ldots, n_k$ entiers $\geq 1$ et $h = \sum_{1 \leq i \leq k} n_i$, associons au multiplet $\nu = (n_1, n_2, \ldots, n_k)$ l'entier

$$\theta_k(\nu) = \frac{3 + (-1)^{h(k-1)}}{2}$$

et les $k$ multiplets

$$\nu_1 = (n_1 - 1, n_2, \ldots, n_k), \qquad \nu_2 = (n_1, n_2 - 1, \ldots, n_k), \qquad \ldots.$$

Pour $\nu \in (\mathrm{N}_m)^k$ et $f \in \mathcal{F}^k_m$, notons également $f(n_1, n_2, \ldots, n_k) = f(\nu)$. La formule de récurrence indiquée en ([3]) devient

$$\nu \in (\mathrm{N}_{m+1})^k \quad \text{et} \quad \nu' = (\psi^k_m(\nu_1), \psi^k_m(\nu_2), \ldots, \psi^k_m(\nu_k)) \Rightarrow \psi^k_m(\nu) \leqq 1 + \psi^k_{m+1}(\nu').$$

Il en résulte pour la fonction $\psi^k_2$ une majoration qu'on peut améliorer, comme en ([4]), au moyen d'une remarque de parité. Nous avons ainsi obtenu :

PROPOSITION. — *Soit* $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_k, \ldots$ *l'unique suite de fonctions vérifiant les trois conditions suivantes :*

1° $\mu_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ *est une application symétrique de* $(\mathrm{N}_1)^k$ *dans* $\mathrm{N}_2$;

2° $\mu_1(n_1) = 1 + n_1$ *et* $\mu_{k+1}(n_1, n_2, \ldots, n_k, 1) = \mu_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$;

3° $\operatorname{Min}_{1 \leqq i \leqq k} n_i > 1 \Rightarrow \mu_k(\nu) = \theta_k(\nu) - k + \sum_{1 \leqq i \leqq k} \mu_k(\nu_i)$.

*Alors, quels que soient les entiers* $k, n_1, n_2, \ldots, n_k$ *de* $\mathrm{N}_1$,

$$\psi^k_2(1 + n_1, 1 + n_2, \ldots, 1 + n_k) \leqq \mu_k(n_1, n_2, \ldots, n_k).$$

*Remarques.* — *a*. On peut montrer que $\mu_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ est majorée par la fonction multinomiale

$$\beta_k(n_1, n_2, \ldots, n_k) = \frac{(n_1 + n_2 + \ldots + n_k)!}{n_1!\, n_2! \ldots n_k!},$$

mais cette majoration est assez large lorsque $k \geqq 3$.

[Par exemple : $\mu_3(2, 2, 3) = 34$, alors que $\beta_3(2, 2, 3) = 210$.]

Cependant, il en résulte déjà : $\varphi^k_2(1 + n) \leqq (kn)!/(n!)^k$ (nette amélioration de 1.2).

*b*. Comme valeurs particulières, signalons

$$\frac{\mu_k(2, 2, \ldots, 2) - 1}{k!} = \sum_{0 \leqq p \leqq k} \frac{1}{p!}.$$

En notant $\varepsilon_k$ la partie entière de $1 + k!\,e$, on retrouve un résultat de ([4]) : $\varphi^k_2(3) \leqq \varepsilon_k$, ainsi qu'un théorème de J. Schur ([5]) : *Pour tout* $k$*-partage* $(\mathrm{B}_1, \mathrm{B}_2, \ldots, \mathrm{B}_k)$ *de l'intervalle d'entiers* $\mathrm{E} = [1, \varepsilon_k]$, *il existe un indice* $i$ $(1 \leqq i \leqq k)$ *et deux entiers* $x \in \mathrm{B}_i$, $y \in \mathrm{B}_i$ *tels que* $x + y \in \mathrm{B}_i$.

[Si $\mathrm{A}_j$ est l'ensemble des $\{x, y\} \in \mathfrak{P}_2(\mathrm{E})$ tels que $|x - y| \in \mathrm{B}_j$, il suffit d'appliquer le théorème de Ramsey au $k$-partage $(\mathrm{A}_1, \mathrm{A}_2, \ldots, \mathrm{A}_k)$ de $\mathfrak{P}_2(\mathrm{E})$.]

2. Nous avons étudié le rapport entre le majorant $\mu(n_1, n_2)$ de $\psi^2_2(n_1, n_2)$ (introduit par la proposition 1.3) et la fonction binomiale

$$\beta(n_1, n_2) = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1!\, n_2!}.$$

2.1. La fonction $\mu(n_1, n_2)$ est définie par

$$\mu(n, 1) = \mu(1, n) = 1 + n \qquad \text{pour} \qquad n \geqq 1$$

et

$$\mu(n_1, n_2) = \frac{(-1)^{n_1+n_2} - 1}{2} + \mu(n_1 - 1, n_2) + \mu(n_1, n_2 - 1) \qquad \text{pour} \quad n_1 \geqq 2, \quad n_2 \geqq 2.$$

Posons

$$\sigma(h) = \frac{3 + (-1)^h}{4}.$$

Par récurrence sur $h = n_1 + n_2$, nous avons obtenu :

Proposition. — *Quels que soient $n_1$, $n_2$ entiers $\geqq 2$,*

$$\beta(n_1, n_2) + \sigma(n_1 + n_2) = \mu(n_1, n_2) + \frac{1}{2}\mu(n_1 - 1, n_2 - 1).$$

*Remarque.* — De la formule qui précède, on déduit facilement pour $n \geqq 1, q \geqq 0$ :

$$\mu(n, n+q) = \frac{\sigma(q) - 1}{(-2)^n} + \sum_{0 \leqq p \leqq n}{}' \frac{\sigma(q) + \beta(p, p+q)}{(-2)^{n-p}}.$$

2.2. En posant

$$u_q(n) = \frac{9}{8} \frac{\mu(n, n+q)}{\beta(n, n+q)},$$

on peut vérifier successivement (par récurrence sur $n$, utilisant la proposition 2.1)

$$\frac{7}{8} \leqq u_0(n) \leqq \frac{9}{8}, \qquad \text{puis} \quad 0 < u_0(n+1) - u_0(n) < \frac{1}{14n^2} \quad (\text{si } n \geqq 6),$$

enfin

$$0 < 1 - u_0(n+1) < \frac{1}{14n} \quad (\text{si } n \geqq 3).$$

D'où :

Proposition. — *Lorsque $n \to \infty$, la fonction $\mu(n, n)$ admet $(8/9)\,\beta(n, n)$ comme valeur asymptotique. De plus, on a $\mu(n, n) < (8/9)\,\beta(n, n)$ pour tout $n \geqq 4$.*

*Remarque.* — Plus généralement, pour tout $q \geqq 0$ (fixé), nous avons démontré : *Lorsque $n \to \infty$, la fonction $\mu(n, n+q)$ admet $(8/9)\,\beta(n, n+q)$ comme valeur asymptotique. De plus, il existe un entier minimal, $\xi(q)$ tel que :*

$$\mu(n, n+q) \leqq \frac{8}{9}\beta(n, n+q) \qquad \textit{pour tout} \quad n \geqq \xi(q).$$

Ainsi : $\xi(0) = 4$, $\xi(1) = 3$, $\xi(2) = 4$, puis

$$\xi(q) \leqq \frac{2}{3}q^2 \qquad \text{pour} \quad q \geqq 3.$$

3. On peut systématiser un procédé permettant, comme en [1], de minorer des valeurs $\psi_2^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ et $\varphi_2^k(n)$.

3.1. Soit G un groupe abélien fini (noté additivement), et soit $G^*$ l'ensemble des éléments non nuls de G. Pour toute partie symétrique H de $G^*$, soit $\mathcal{D}(H)$ l'ensemble des $X \subset H$ vérifiant :

$$x_1 \in X, \quad x_2 \in X, \quad x_1 \neq x_2 \;\Rightarrow\; x_1 - x_2 \in H.$$

Posons

$$\gamma(H) = \operatorname*{Max}_{X \in \mathcal{D}(H)} \operatorname{Card}(X).$$

PROPOSITION. — *Si* $(H_1, H_2, \ldots, H_k)$ *est un k-partage de* $G^*$ *en parties symétriques* $H_i$ *telles que* $n_i = 2 + \gamma(H_i)$ $(1 \leqq i \leqq k)$, *alors* $\mathrm{Card}(G) < \psi_2^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$.

En effet, notons $A_i$ l'ensemble des $\{x, y\} \in \mathfrak{P}_2(G)$ tels que $x - y \in H_i$, et considérons le $k$-partage $(A_1, A_2, \ldots, A_k)$ de $\mathfrak{P}_2(G)$. Ce $k$-partage est ***régulier***, autrement dit :

$$\{x, y\} \in A_i \Rightarrow \{x + z, y + z\} \in A_i.$$

Si F est une partie de G telle que $\mathfrak{P}_2(F) \subset A_i$, on peut (par translation) se ramener au cas $F = X \cup \{0\}$, par $X \subset H_i$, $X \in \mathcal{O}(H_i)$, d'où $\mathrm{Card}(F) < n_i$.

3.2. Prenons pour G le groupe additif sous-jacent au corps $F_q$ (corps fini de caractéristique $p$, $q = \mathrm{Card}(G)$ étant de la forme $p^r$). Comme le groupe multiplicatif $F_q^*$ est cyclique, à tout diviseur $k$ de $q - 1$ correspond dans $F_q^*$ un sous-groupe H et un seul d'indice $k$, d'ordre $d = (q - 1)/k$. Les classes de $F_q^*$ (modulo H) constituent un $k$-partage $(H_1, H_2, \ldots, H_k)$ de $F_q^*$, et ces classes sont symétriques si $-1 \in H$ (autrement dit, si $pd$ est pair). La correspondance $x \to ax$ entre H et $H_i = aH$ implique $\gamma(H_i) = \gamma(H)$, d'où :

PROPOSITION. — *Soient p la caractéristique du corps* $F_q$, *k un diviseur de* $q - 1$ *tel que* $[p(q - 1)]/k$ *soit pair,* H *le sous-groupe multiplicatif de* $F_q^*$ *d'indice k.*

*Alors* $q < \varphi_2^k(n)$ *pour* $n = 2 + \gamma(H)$.

*Remarque.* — Si $g$ est un générateur du groupe cyclique H (d'ordre $d$) il existe un isomorphisme $x \to \rho(x)$, défini par $x = g^{\rho(x)}$, entre le groupe multiplicatif H et le groupe additif $Z_d$ des entiers modulo $d$. L'image $H_g$ de $H \cap (H + 1)$ par $\rho$ est une partie symétrique de $Z_d^*$, et il est facile de vérifier que $\gamma(H) = 1 + \gamma(H_g)$.

*Exemple.* — Pour $q = 37$, $k = 2$, H est le groupe des 18 résidus quadratiques modulo 37. En prenant $g = 3$ comme générateur de H, on obtient dans $Z_{18}$ :

$$H_g = \{3, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 15\} \quad \text{et} \quad \gamma(H_g) = 2.$$

Comme $\mu(5, 5) = 62$, il en résulte l'encadrement : $38 \leqq \varphi_2^2(5) \leqq 62$. Cette méthode a donné (¹)

$$\varphi_2^2(3) = 6, \ \varphi_2^2(4) = 18, \qquad \varphi_3^2(3) = 17.$$

Nous avons également obtenu

$$\varphi_2^3(4) > 61, \qquad \varphi_2^3(5) > 199.$$

(*) Séance du 11 mars 1963.

(¹) F. P. RAMSEY, *Proc. London Math. Soc.*, 30, 1930, p. 264-286.

(²) T. SKOLEM, *Fund. Math.*, 20, 1933, p. 254-261.

(³) P. ERDÖS et G. SZEKERES, *Compos. Math.*, 2, 1935, p. 463-470.

(⁴) R. E. GREENWOOD et A. M. GLEASON, *Canad. J. Math.*, 7, 1955, p. 1-7.

(⁵) J. SCHUR, *Ueber Deutsch Math.*, 25, 1916, p. 114-117.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la multiplication d'une distribution par des exponentielles, et ses applications à certaines fonctions analytiques.* Note (*) de M. **Marc Authier**, présentée par M. Jean Leray.

On étudie une classe de convexes intervenant dans la transformation de Laplace; on démontre des conditions nécessaires et des conditions suffisantes d'appartenance à cette classe. On en déduit des propriétés de valeurs au bord pour les fonctions analytiques sur des tubes, vérifiant certaines conditions de croissance.

Introduction. — On notera $x$ un vecteur de $R^n$, $u$ un vecteur du dual, $u.x$ leur produit scalaire. Soient T une distribution, $\mathcal{H}$ un espace de distributions, on définit

$$\Gamma(\mathcal{H}, T) = \{u; e^{-u.x}T \in \mathcal{H}\}.$$

On sait alors que, si $\mathcal{H}$ est stable par multiplication par $\mathcal{B}$, $\Gamma(\mathcal{H}, T)$ est convexe pour toute $T \in \mathcal{D}'$ ([1]). Le problème posé est le suivant : $\mathcal{H}$ étant donné, soit A un convexe de $R^n$, existe-t-il une distribution T vérifiant $\Gamma(\mathcal{H}, T) = A$ ? On étudiera plus particulièrement le cas où $\mathcal{H} = \mathcal{S}'$.

Conditions nécessaires. — On a le résultat suivant :

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{H}$ un espace de distributions, $\mathcal{H}_m$ ($m \in M$, ensemble dénombrable d'indices) un espace de Banach de distributions, normal, vérifiant la propriété d'approximation par troncature, tel que*

$$\mathcal{H} = \bigcup_{M \in m} \mathcal{H}'_m,$$

*alors, pour toute $T \in \mathcal{D}'$, $\Gamma(\mathcal{H}, T)$ est un $F_\sigma$.*

*Remarque.* — Si $\mathcal{H}_m$ est un Banach, sauf pour un nombre fini d'indices, où c'est un $\mathcal{DF}$ tonnelé, alors, pour toute $T \in \mathcal{D}'$, $\Gamma(\mathcal{H}, T)$ est un $F_{\sigma\delta}$. Si l'on suppose seulement que $\mathcal{H}_m$ est un $\mathcal{DF}$ tonnelé, alors $\Gamma(\mathcal{H}, T)$ est un $F_{\sigma\delta\sigma}$.

On peut d'abord remarquer que, si $\mathcal{H}$ est un espace de distributions, Fréchet, stable par multiplication par $\mathcal{D}$, ou bien $\Gamma(\mathcal{H}, T)$ est vide, ou bien l'application

$$u \to e^{-u.x}T$$

est continue de $R^n$ dans $\mathcal{H}_{\text{loc}}$ ([2]). Soit $\mathcal{H}$ un espace de distributions normal, tonnelé, vérifiant la propriété d'approximation par troncature, et tel que $\mathcal{H}'_b$ soit un Fréchet; pour que $T \in \mathcal{H}'$ il faut et il suffit alors que, $(\psi_p)$ étant une suite de fonctions de $\mathcal{D}$ tendant vers 1 dans $\mathcal{E}$ en restant bornée dans $\mathcal{B}$, la suite $(\psi_p T)$ soit bornée dans $\mathcal{H}'$. Soit $(p_k)$ la suite des seminormes définissant la topologie de $\mathcal{H}'_b$, on a

$$f^{-1}(\mathcal{H}') = \bigcap_k \{u; \sup_p p_k(\psi_p f(u)) < +\infty\},$$

$f^{-1}(\mathcal{H}')$ est donc un $F_{\sigma\delta}$ ($F_\sigma$ dans le cas d'un Banach), les fonctions

$$u \to \sup_p p_k(\psi_p f(u))$$

étant semi-continues inférieurement.

Corollaire. — *Pour toute* $T \in \mathcal{D}'$, $\Gamma(L^p, T)$, $\Gamma(\mathcal{D}'_{L^p}, T)$, $\Gamma(\mathcal{S}', T)$ *sont des* $F_\sigma$; $\Gamma(\mathcal{S}, T)$; $\Gamma(\mathcal{D}_{L^p}, T)$ $(p > 1)$, $\Gamma(\mathcal{O}'_c, T)$ *sont des* $F_{\sigma\delta}$.

En effet, le cas des $L^p$ est trivial ;

$$\mathcal{D}'_{L^p} = \bigcup_m W_p^{-m} \quad (^3) \qquad \text{pour } p > 1.$$

le cas $p = 1$ se traite d'une façon analogue (⁴);

$$\mathcal{S}' = \bigcup_{m,q} (1 + |x|^2)^q W_2^{-m}.$$

$\mathcal{S}$ et $\mathcal{D}_{L^p}$ $(p > 1)$ vérifient les conditions de la remarque; enfin

$$\mathcal{O}'_c = \bigcap_p (1 + |x|^2)^{-p} \mathcal{B}'.$$

Conditions suffisantes. — Elles concernent seulement les cas des espaces $\mathcal{S}'$ et $\mathcal{O}'_c$. Soit A un convexe, on dira qu'il est strictement convexe si tous les points de $\bar{A}$ sont extrêmaux; on dira qu'il est régulier si tout hyperplan d'appui de $\bar{A}$ coupe $\bar{A}$ suivant un compact.

Lemme. — *Soit* A *un convexe*, $h(x) = \inf_{u \in A} u.x$, *alors :*

*a. si* A *est fermé et ne contient pas de droite* $\Gamma(\mathcal{S}', e^{h(x)}) = A$;

*b. si* A *est ouvert et régulier* $\Gamma(\mathcal{O}'_c, e^{h(x)}) = A$.

On en déduit que si A est un convexe fermé quelconque (resp. ouvert) il existe une distribution S (resp. T) et une distribution U (resp. V) telle que

$$A = \Gamma(\mathcal{S}', S) = \Gamma(\mathcal{O}'_c, U) \qquad [\text{resp. } A = \Gamma(\mathcal{S}', T) = \Gamma(\mathcal{O}'_c, V)].$$

En tenant compte du corollaire du théorème 1, on a :

Théorème 2. — *Soit* A *un ensemble strictement convexe de* $R^n$, *une condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe* $T \in \mathcal{D}'$ *telle que* $\Gamma(\mathcal{S}', T) = A$ *est que* A *soit réunion dénombrable de fermés.*

En effet, soit $A = \bigcup_p F_p$ et $u \in A$, on peut définir

$$p(u) = \inf\{p;\ u \in F_p\},$$

soit alors

$$f(x) = \inf_{u \in A} e^{u.x} |x|^{p(u)},$$

on vérifie que $\Gamma(\mathcal{S}', f) = A$.

On peut améliorer ce théorème, par exemple, soit A un convexe de $R^2$, réunion dénombrable de fermés, $(D_n)$ la suite des droites d'appui de $\bar{A}$

d'intersection avec $\overline{A}$ non réduite à un point, pour tout point $v$ extrêmal de $\overline{A}$ on désigne par $k_n(v)$ la distance de $v$ à $D_n$. S'il existe une suite $k_n$ telle que $\lim_n [k_n/k_n(v)] = 0$ quel que soit $v$, alors il existe $T \in \mathcal{D}'$ telle que $\Gamma(\mathcal{S}', T) = A$.

Pour $\mathcal{O}'_c$ on peut énoncer le résultat suivant :

Proposition 1. — *Soit* A *un convexe intersection dénombrable de convexes réguliers ouverts, il existe une distribution* T *telle que* $\Gamma(\mathcal{O}'_c, T) = A$.

On peut d'ailleurs construire des exemples de convexes $F_{\sigma\delta}$ véritables ayant cette propriété.

Applications. — Soit D un tube de $C^n$, de base le convexe ouvert E, $f$ une fonction analytique sur D, $\mathcal{H}$ un espace de distributions, on dira que $f$ admet une valeur au bord dans $\mathcal{H}$, non tangentielle, au point $u_0$ de la frontière de E, si $f_u \in \mathcal{H}_v$ pour tout $u \in E$, en désignant par $f_u$ l'application

$$v \to f(u + iv)$$

et si, lorsque $u$ tend vers $u_0$ en restant dans l'enveloppe convexe d'un nombre fini de points de $\overline{E}$, $f_u$ converge dans $\mathcal{H}$, vers une distribution de $\mathcal{H}$.

Les conditions nécessaires et les conditions suffisantes trouvées, peuvent, par transformation de Laplace, s'interpréter en termes de fonctions analytiques (5), c'est ainsi qu'on a :

Proposition 2. — *Soit* D *un tube de* $C^n$, *ayant pour base le convexe* E, $f$ *une fonction analytique sur* D *vérifiant :*

— *pour tout compact* $K \subset E$, *il existe un polynome* P *tel que*

$$|f(u + iv)| \leq P(v)$$

— *pour tout* $u$ *de* K *et tout* $v$; *alors l'ensemble des points de la frontière de* E, *où* $f$ *admet une valeur au bord dans* $\mathcal{S}'$, *non tangentielle, est un* $F_\sigma$. *Réciproquement, si* E *est strictement convexe, pour tout ensemble* F, *réunion dénombrable de fermés, de la frontière de* E, *il existe une fonction analytique ayant* D *pour domaine d'holomorphie, et admettant des valeurs au bord dans* $\mathcal{S}'$, *non tangentielles, aux seuls points de* F.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) Schwartz, *Comm. Sém. Math. Univ. Lund., in* M. Riesz, 1952, p. 197.

(2) Pour la définition de $\mathcal{H}_{loc}$, *cf.*, par exemple, Zerner, *Bull. Soc. Math. France*, 90, 1962, p. 177.

(3) Pour les propriétés de $W_p^m$, *cf*, par exemple, Lions, *Équations différentielles opératorielles*, Springer, 1961, p. 13.

(4) Schwartz, *J. An. Jérusalem*, 4, 1954-1955, p. 99.

(5) Schwartz, *loc. cit.* (1), p. 201-202.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les surfaces non rationnelles dépourvues de courbe canonique.* Note (*) de M. **Lucien Godeaux**, présentée par M. Henri Villat.

Soit F une surface régulière, dépourvue de courbe canonique, mais possédant un système bicanonique irréductible. Cette surface a les genres $p_a = p_g = 0$, $P_2 = p^{(1)} \leqq 10$. Nous poserons $p^{(1)} = \pi$ et nous supposerons $3 \leqq \pi \leqq 10$. Nous représenterons par $|C_2|$, $|C_3|$, $|C_4|$, ... les systèmes bicanonique, tricanonique, tétracanonique, ... de F.

Dans le système $|C_8|$, il existe au moins une courbe qui est formée d'une part de deux courbes $C_4$ et, d'autre part, d'une courbe $C_3$ et d'une courbe $C_5$ non formée elle-même d'une courbe $C_2$ et d'une courbe $C_3$. Cela entraîne l'existence sur F de deux systèmes linéaires $|\Gamma_1|$, $|\Gamma_2|$, nécessairement distincts, tels que

$$|C_3| = |\Gamma_1 + \Gamma_2|, \qquad |C_4| = |\Gamma'_1 + \Gamma_2| = |\Gamma_1 + \Gamma'_2|, \qquad |C_5| = |\Gamma'_1 + \Gamma'_2|.$$

Les courbes $C_3$ découpent, sur les courbes $\Gamma_1$ et $\Gamma_2$, des séries linéaires complètes, non spéciales et les systèmes $|\Gamma_1|$, $|\Gamma_2|$ sont réguliers. Soient $r_1$, $r_2$ leurs dimensions respectives.

Les courbes $\Gamma_1$, $\Gamma_2$ découpent sur une courbe $C_2$ des séries complètes d'indices de spécialité respectifs $r_2 + 1$, $r_1 + 1$.

Les courbes $\Gamma_2$ découpent, sur une courbe $\Gamma_1$, une série linéaire complète.

Les courbes $\Gamma'_1$, adjointes aux courbes $\Gamma_1$, découpent sur une courbe $C_2$ une série linéaire complète et spéciale.

Si l'on suppose que le genre des courbes $\Gamma_1$ est au plus égal à celui des courbes $\Gamma_2$, on trouve que $\Gamma_1$ est une courbe isolée ($r_1 = 0$), de genre $\pi$ et de degré virtuel $\pi - 1$, tandis que le système $|\Gamma_2|$ a le degré $4(\pi - 1)$, le genre $3\pi - 2$ et la dimension $\pi - 1$. De plus les courbes $\Gamma_2$ rencontrent la courbe $\Gamma_1$ en $2(\pi - 1)$ points.

Les courbes $\Gamma'_1$, $\Gamma_2$, $C_2$ découpent sur la courbe $\Gamma_1$ la série canonique, mais $|C_2|$ ne peut coïncider avec $|\Gamma'_1|$ ni avec $|\Gamma_2|$. Par contre, le système $|\Gamma_2|$ coïncide avec l'adjoint $|\Gamma'_1|$ à $\Gamma_1$.

La courbe $\Gamma_1$ ne peut appartenir à une de ses adjointes, puisque $|\Gamma'_1|$ a la dimension $\pi - 1$. Ce n'est donc pas une courbe canonique de F, mais le système bicanonique de F est $|C_2| = |2\Gamma_1|$.

Un exemple de surface F existe pour $\pi = 3$.

La surface F est l'image d'une involution du second ordre privée de points unis appartenant à une surface $\Phi$ de genres $p_a = p_g = 1$, $p^{(1)} = 3\pi - 2$, $P_2 = 2\pi$. La courbe canonique de $\Phi$ correspond à la courbe $\Gamma_1$, et aux systèmes $|\Gamma'_1|$, $|C_2|$ correspondent des systèmes appartenant au système bicanonique de $\Phi$.

(*) Séance du 11 mars 1963.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Condition nécessaire pour que la fonction aléatoire $f(x)$ définie par la série de Fourier aléatoire $\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \cos nx$ soit presque sûrement bornée.* Note (*) de M. **Pierre Billard**, présentée par M. Jean Leray.

La question traitée dans cette Note se trouve initialement étudiée dans [(1), 3, p. 196-199], mais l'énoncé donné par les auteurs s'appuyant sur une formule contestable (18.5) ne nous semble pas démontré.

La question est reprise dans [(2), p. 10], et d'un résultat obtenu (théorème 3, p. 11) nous tirons en particulier, que si la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx + \Phi_n), \tag{1}$$

où les $a_n$ sont réels et où les $\Phi_n$ sont des variables aléatoires réelles, indépendantes en bloc, centrées, équiréparties modulo $2\pi$, est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée, alors nous avons

$$\sum_{k=1}^{\infty} A_k < \infty, \quad \text{où} \quad A_k = \left[\sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{2}$$

Cependant, le cas envisagé dans (1), à savoir le cas

$$\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \cos nx, \tag{3}$$

où les $a_n$ sont réels et où les signes $\pm$ sont pris au hasard, indépendamment les uns des autres avec probabilité égale, échappe au théorème (restriction $b$).

Supposons donc que la série (3) soit presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée. Si nous changeons $x$ en $x + \varphi$ dans (3), nous obtenons

$$\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \cos n\varphi \cos nx - \sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \sin n\varphi \sin nx.$$

Changeant maintenant $x$ en $-x$ et retranchant, nous voyons que

$$\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \sin n\varphi \sin nx \tag{4}$$

est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée.

D'après le principe de contraction [(3), corollaire des théorèmes 2, 2'] les séries

$$\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \sin n\varphi \cos nx \tag{5}$$

qui sont les conjuguées de (4) sont aussi presque sûrement des séries de Fourier de fonctions bornées. Donc [(3), propos. C] la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin n\varphi \cos(nx + \Phi_n), \tag{6}$$

où les $\Phi_n$ sont définies comme dans (1) est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée. La propriété (2) s'exprime ici par

$$\sum_{k=1}^{\infty} A_k(\varphi) < \infty, \qquad \text{où} \quad A_k(\varphi) = \left[\sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2 \sin^2 n\varphi\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{7}$$

Si $A_k \neq 0$,

$$A_k(\varphi) = \left[\frac{\sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2 - \sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2 \cos 2n\varphi}{2}\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{A_k}{\sqrt{2}}[1 - P_k(\varphi)]^{\frac{1}{2}},$$

où

$$P_k(\varphi) = \frac{1}{A_k^2} \sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2 \cos 2n\varphi,$$

de sorte que $|P_k(\varphi)| \leqq 1$ puisque la somme des modules des coefficients de $P_k$ est 1. Or il existe deux constantes positives $a$, $b$ ($a > 0$, $b > 0$) telles que $[1 - u]^{1/2} \geqq a - bu \geqq 0$ pour $|u| \leqq 1$, de sorte que

$$A_k(\varphi) \geqq \frac{A_k}{\sqrt{2}}[a - b\,P_k(\varphi)] \geqq 0.$$

Cette formule est encore vraie si $A_k = 0$ en prenant dans ce cas $P_k = 0$.

Le théorème d'Egoroff appliqué à (7) prouve qu'il existe $M > 0$ et un ensemble mesurable $E \subset [0, 2\pi]$ de mesure positive $|E| > 0$ tels que

$$\sum_{k=1}^{\infty} A_k(\varphi) \leqq M \qquad \text{pour chaque} \quad \varphi \in E. \tag{7'}$$

Le théorème de Lebesgue appliqué sur E à la série

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{2^{\frac{1}{2}}}[a - b\,P_k(\varphi)] \leqq \sum_{k=1}^{\infty} A_k(\varphi) \leqq M \qquad (\varphi \in E) \tag{8}$$

(où $0 \leqq (A_k/2^{1/2})[a - b\,P_k(\varphi)]$) donne

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{2^{\frac{1}{2}}}\left[a|E| - b\int_E P_k(\varphi)\,d\varphi\right] < \infty. \tag{9}$$

Mais le théorème de Riemann-Lebesgue donne immédiatement

$$\lim_{k \to \infty} \int_E P_k(\varphi)\,d\varphi = 0.$$

ce qui montre, avec (9), la convergence de la série $\sum_{k=1}^{\infty} A_k$. On obtient finalement :

THÉORÈME. — *Si la série* $\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \cos nx$, *où les* $a_n$ *sont réels et où les signes* $\pm$ *sont pris au hasard indépendamment les uns des autres avec probabilité égale, est presque sûrement la série de Fourier d'une fonction bornée, alors nous avons*

$$\sum_{k=1}^{\infty} A_k < \infty, \quad \text{où} \quad A_k = \left[ \sum_{n=2^k+1}^{2^{k+1}} a_n^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) R. E. A. C. PALEY et A. ZYGMUND, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 1930 et 28, 1932, p. 190-205.

(2) J.-P. KAHANE, *Studia Math.*, 19, 1960, p. 1-25.

(3) P. BILLARD, *Séries de Fourier aléatoirement bornées*, ... (sous presse).

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'évolution du domaine d'élasticité des structures.* Note (*) de M. **Bernard Nayroles**, présentée par M. Robert Mazet.

Nous nous proposons d'étendre à un type très général de structures les résultats théoriques et expérimentaux de Batdorf, Budiansky, Phillips, Harvey et Mac Comb relatifs à la variation du domaine élastique de l'élément de volume [(1), (2), (3), (5)]. Les structures envisagées sont définies comme suit :

*a.* NOTION DE STRUCTURE EN GERBE A $p$ DEGRÉS DE LIBERTÉ. — Une structure solide, isostatique ou hyperstatique, sera dite « structure en gerbe » à $p$ degrés de liberté si l'on a défini :

A. *Propriétés d'analyse.* — 1° Un sous-ensemble B de $\mathbf{R}_m$ nommé ensemble des brins; $m$ est un entier quelconque. A tout point $b$ de B on fait correspondre une structure nommée brin $b$ et définie aux alinéas 2°, 3° et 4° suivants :

2° Le brin $b$ possède $n$ paramètres de liberté ($n$ indépendant de $b$) $q^k$, qui sont considérés comme des fonctions inconnues du temps et du brin $b$.

3° Le brin $b$ est d'énergie cinétique identiquement nulle.

4° Les contraintes $Q_k$ du brin $b$, ou contraintes généralisées, sont des fonctionnelles connues des $q^k$.

B. *Propriétés de synthèse.* — 5° Une distribution $\Psi$ sur B, dont le champ de définition peut être étendu aux fonctions bornées sur B, et qui possède la propriété suivante :

$$\forall b \in B, \quad \left.\begin{matrix} g(b) > 0 \\ (\text{resp.} \geqq 0) \end{matrix}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{matrix} \langle \Psi, g \rangle > 0 \\ \text{resp.} \geqq 0). \end{matrix}\right.$$

Nous dirons que $\Psi$ définit un volume fictif pour les sous-ensembles de B (on prend pour $g$ la fonction caractéristique).

6° $n$ fonctions $\alpha_0^k(b)$ définies et bornées sur B, connues.

7° $pn$ fonctions $\alpha_j^k(b)$ définies et bornées sur B, connues, et telles que pour tout $j \in \{1, \ldots, p\}$ il existe $k \in \{1, \ldots, n\}$ pour lesquels $\alpha_j^k$ est différent de zéro sur un ensemble de volume fictif non nul.

8° $p$ quantités $z^j$, qui sont les paramètres de liberté de la structure, fonctions inconnues du temps, et auxquelles les $q^k$ sont liés par les formules affines :

$$q^k(b, t) = \alpha_j^k(b) z^j(t) + \alpha_0^k(b).$$

9° Par définition, le travail virtuel des forces intérieures est

$$-\langle \Psi, \alpha_j^k Q_k \rangle \delta z^j.$$

10° On se donne enfin l'énergie cinétique de la structure comme forme quadratique des $\dot{z}^j$, et le travail virtuel des charges sous la forme $S_j \delta z^j$, les $S_j$ étant des fonctions connues des $\dot{z}^j$, $z^j$ et du temps.

Ces axiomes généralisent la notion de « montage en parallèle ». Dans l'hypothèse des petites déformations, on peut souvent admettre que la déformée d'une structure continue est représentable par une combinaison linéaire de déformées-types choisies à l'avance. La structure peut être alors considérée comme une structure en gerbe, les brins étant soit les éléments de volume, soit des volumes finis, soit encore des éléments de corps élastoplastiques simples tels que nous les avons définis dans une Note précédente (¹).

*b*. DOMAINES D'ÉLASTICITÉ DÉFINIS PAR DEUX PLANS. — Supposons que chaque brin ait, dans l'espace des $q^k$, un domaine d'élasticité limité par deux plans $P_1$ et $P_2$ et que, si le point figuratif $q$ atteint l'un d'eux, ces plans se déplacent d'une même translation, en sorte que $q$ reste dans la fermeture du domaine.

Considérons l'application affine définie par les formules de l'alinéa 8°. Dans l'espace des $z^j$ le domaine d'élasticité du brin $b$ est l'image réciproque de son domaine d'élasticité dans l'espace des $q^k$; c'est encore un domaine limité par deux plans et dont la propriété d'entraînement par le point figuratif $z$ subsiste. Le domaine d'élasticité de la structure en gerbe est alors l'intersection des domaines d'élasticité des brins; c'est donc un domaine convexe dont la variation est régie par la règle suivante : si $z$ atteint l'un quelconque des plans d'appui, celui-ci, et l'autre plan d'appui parallèle, sont entraînés dans une même translation en sorte que $z$ reste dans la fermeture du domaine compris entre ces deux plans.

On peut se représenter l'élément de volume macroscopique comme une structure en gerbe, et appliquer les règles précédentes. Si, par exemple, il satisfait le critère de Mises, le domaine d'élasticité est une boule dans l'espace des déviateurs muni du produit scalaire lié à ce critère. On doit considérer la sphère comme l'enveloppe de ses plans tangents, deux plans tangents parallèles correspondant au même brin. On obtient alors des résultats très analogues aux résultats expérimentaux de Harvey et Mac Comb.

L'effet Bauschinger ainsi prévu est plus intense que l'effet mesuré. On peut modifier la théorie en convenant que, si le point $q$ atteint le plan $P_1$ et l'entraîne d'une translation V, le plan $P_2$ n'est entraîné que d'une translation $\lambda V$, $\lambda$ étant un coefficient déterminé expérimentalement; la règle précédente imposait $\lambda = 1$.

L'intérêt de cette théorie est qu'elle n'utilise que des propriétés affines et que les résultats expérimentaux obtenus sur l'élément de volume se généralisent immédiatement à une structure en gerbe quelconque. D'autre part il est aisé de traduire l'écrouissage en utilisant des brins de domaines

d'élasticité homothétiques, associés à une distribution $\Psi$ déterminée expérimentalement ([4]).

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) S. B. Batdorf et B. Budiansky, *A Mathematical Theory of Plasticity Based on the Concept of Slip*, *N. A. C. A.*, TN 1871, 1949.

([2]) A. Phillips et G. A. Gray, *Experimental Determination of Corners in the Yield Surface*, Tech. Rep. n° 5 [Contract Nonr-609 (12)], Dept. Civil Eng., Yale University, décembre 1958.

([3]) A. Phillips, *Pointed Vertices in the Yield Surface*, Tech. Rep, n° 7 [Contract Nonr-609 (12)], Dept. Civil Eng., Yale University, septembre 1959.

([4]) B. Nayroles, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3485; 255, 1962, p. 252.

([5]) G. Harvey et Mac Comb, *N. A. C. A.*, TN D. 396, 1960.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides, Orsay.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mesure de faibles vitesses locales dans les liquides à l'aide d'un anémomètre à film chaud à intensité constante.* Note (*) de MM. **Roger Curtet** et **Christian Grosjean**, présentée par M. Henri Villat.

La mesure de faibles vitesses locales, inférieures à 5 cm/s, dans les liquides, intéresse de nombreuses applications. Mais elle pose un ensemble de conditions qu'aucune des méthodes actuellement connues ne résout de manière satisfaisante : il s'agit en effet de trouver un procédé simple dans son principe et son emploi, permettant une mesure continue dans le temps, limitée à un espace aussi réduit que possible autour d'un point donné d'un écoulement; la sensibilité des lectures doit être suffisante, les résultats fidèles; enfin le dispositif doit avoir un faible temps de réponse, et la valeur de la vitesse doit être connue immédiatement.

Nous avons mis au point une méthode qui semble satisfaire à l'ensemble de ces conditions; nous utilisons, à cet effet, une sonde à film chaud alimentée à intensité constante et étalonnée par translation dans le liquide au repos.

L'élément sensible, réalisé par Ling [1], est un film de platine de longueur 1 mm, largeur 0,2 mm, déposé sur chaque face d'un dièdre d'angle 30° taillé dans un support en pyrex; la résistance est, suivant les sondes, comprise entre 16 et 20 Ω à la température ambiante. Cet élément sensible est alimenté habituellement à température constante, pour des mesures de fluctuations de vitesses dans l'air ou les liquides.

En vue de la mesure des faibles vitesses, nous avons préféré alimenter le film à intensité constante, en branchant la sonde détectrice aux bornes d'une alimentation stabilisée en intensité à moins de ± 0,02 %; les mesures de résistance se font à l'aide d'un montage potentiométrique classique. On élimine ainsi les inconvénients du circuit à contre-réaction du montage, à température constante.

Si l'on place une sonde au sein d'un écoulement, sa résistance dépend à la fois de la vitesse, de la température du fluide et de l'intensité du courant.

Nous avons tout d'abord examiné la réponse du film chaud à la vitesse seule (*fig.* 2) à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 1 : nous avons noté la tension aux bornes du film en déplaçant cet élément à vitesse constante dans le canal $C_1$ contenant de l'eau au repos. Le déplacement est assuré par un moteur électrique couplé avec un variateur de vitesses et entraînant le chariot porte-sonde. Nous avons ainsi obtenu, pour cinq vitesses différentes, la courbe d'étalonnage (*fig.* 2).

Puis nous avons réalisé un écoulement autour du film maintenu immobile. L'eau coule en circuit fermé, avec un débit Q, dans le canal $C_1$,

le bassin $B_2$, la conduite $C_2$ et le bassin $B_1$, son mouvement étant entretenu par effet d'éjection à l'aide d'un circuit comprenant pompe, régulation de température, vanne de réglage et injecteur (débit $Q_1$). Ce dispositif

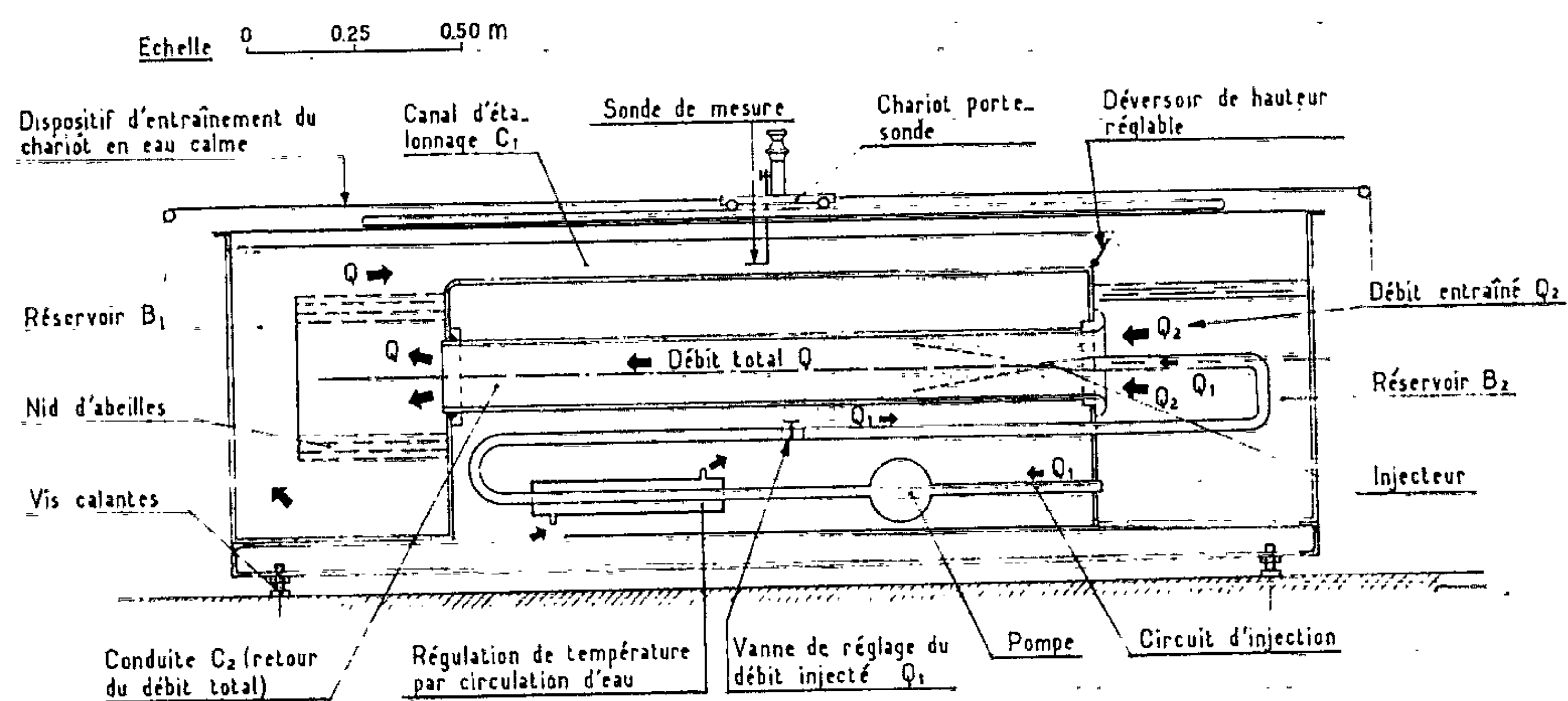



FIG. 1 SCHÉMA DU DISPOSITIF D'ÉTALONNAGE

permet, avec une faible dépense d'énergie (1 kW environ) d'obtenir dans le canal $C_1$ (hauteur : 10 cm; largeur : 60 cm) des vitesses faibles (de 0

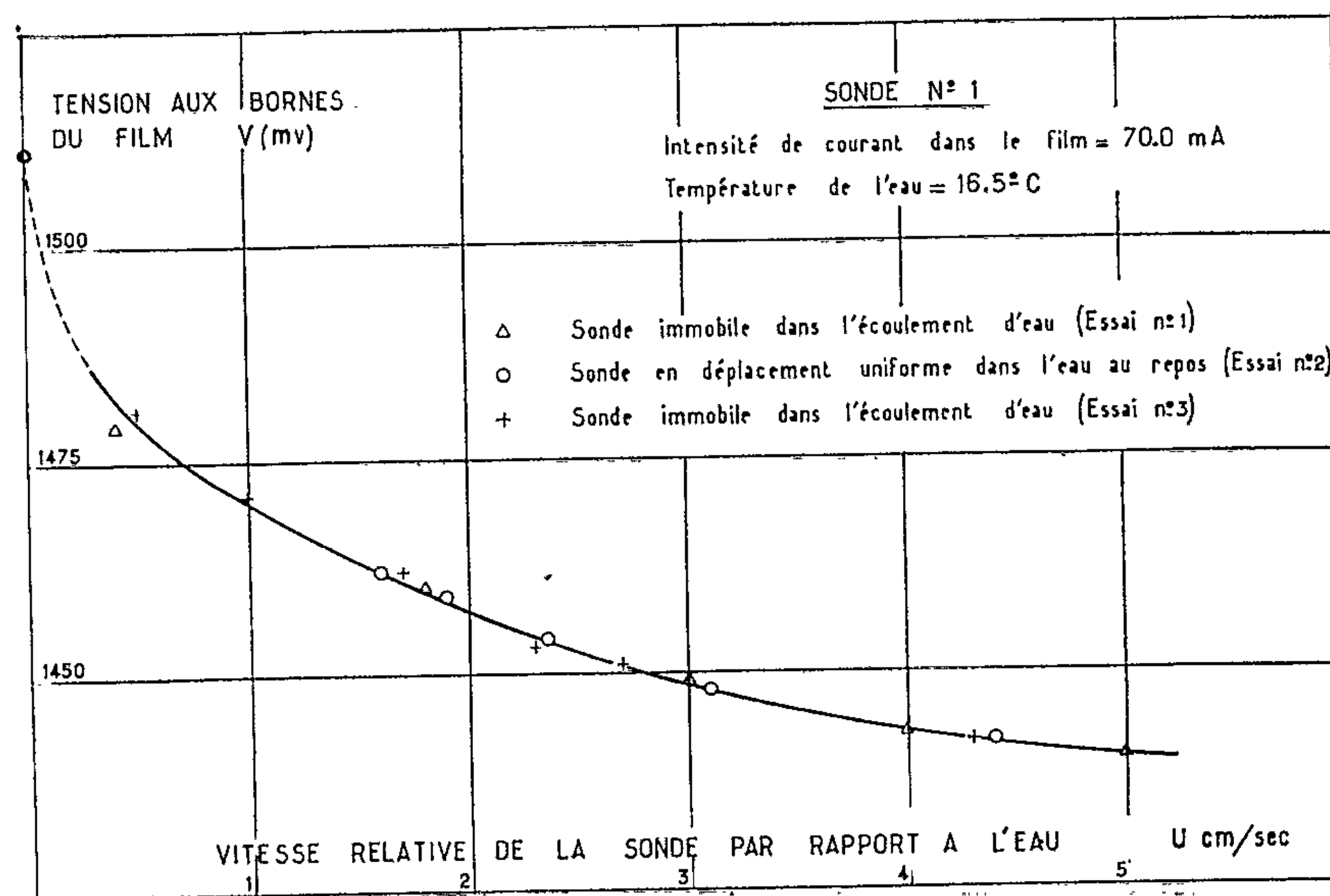



FIG. 2

à 15 cm/s) et des débits élevés (0 à 9 l/s). La figure 2 illustre le bon recoupement des mesures par traînage et de celles par écoulement, pour lesquelles la vitesse de l'eau a été déterminée à l'aide de flotteurs lestés; les deux séries d'essais correspondant à ce dernier cas montrent la fidélité des lectures.

Nous avons ensuite tracé les courbes d'étalonnage d'une sonde pour trois températures différentes de l'eau (*fig.* 3) afin de montrer l'influence sensible de ce facteur. On notera à ce propos que le film peut être utilisé

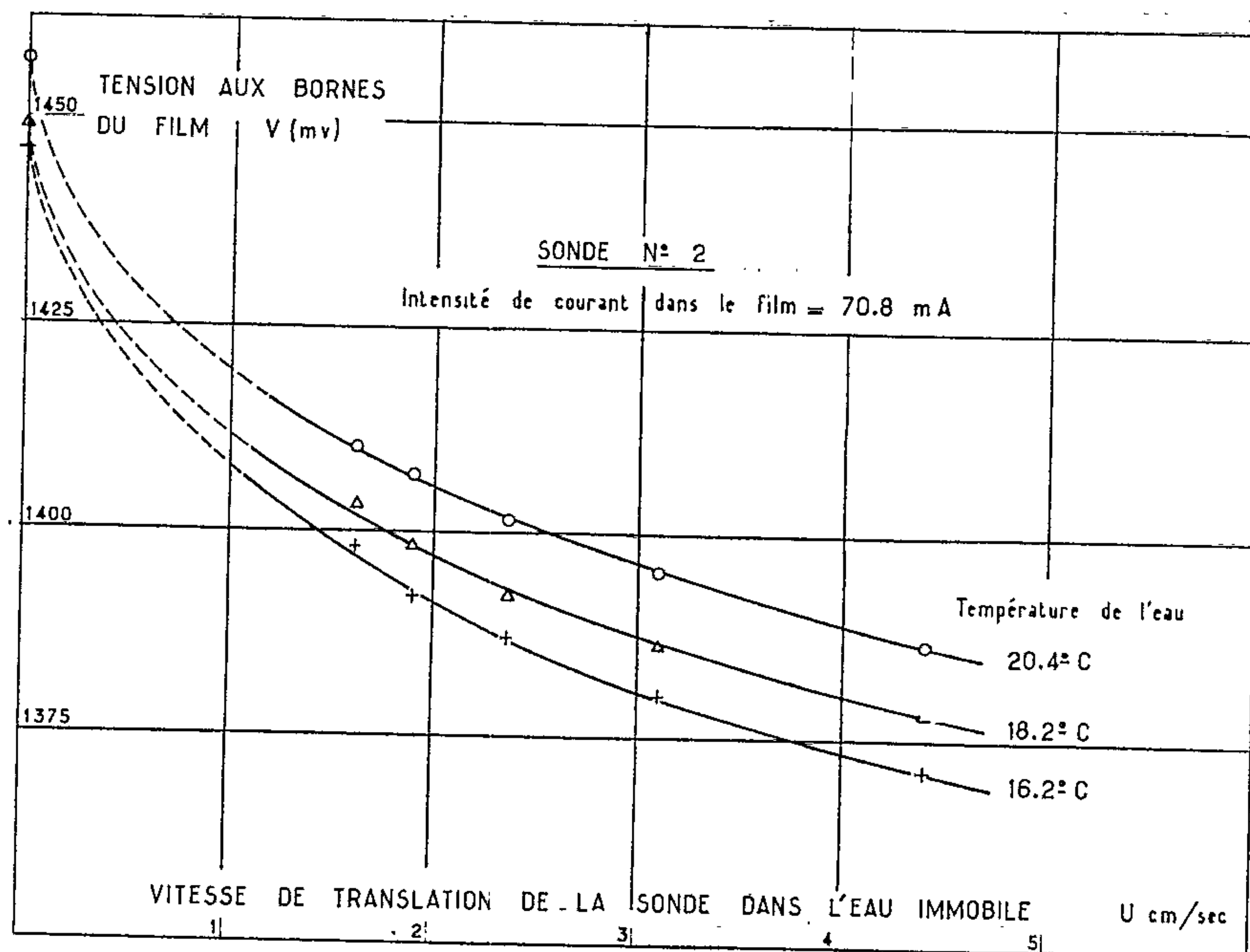


FIG. 3

comme thermomètre à résistance pour de faibles intensités de courant (de l'ordre de 5 mA) de sorte que la méthode proposée permet, en principe, sous réserve d'un étalonnage préalable, l'exploration simultanée d'un champ cinématique et thermique.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) S. C. LING, *Heat-transfer characteristics of hot-film sensing element used in flow measurement* (*Journal of Basic Engineering, Transactions of the A. S. M. E.*, septembre 1960).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Mouvement en espace d'un fluide compressible, parfaitement conducteur.* Note (*) de M. **Lazare Dragoş**, présentée par M. Henri Villat.

Le mouvement d'un fluide compressible, parfaitement conducteur, en présence d'un profil mince, dans la théorie linéarisée, a été étudié par J. E. Mc Cune et E. L. Resler, Jr. (1), M. N. Kogan (2), etc. Dans tous les travaux on prend en considération le problème plan.

Dans la présente Note, nous considérons le même problème en espace tridimensionnel.

1. Supposons qu'à l'infini le fluide a un mouvement uniforme de vitesse U et qu'il se trouve dans la présence d'un champ magnétique d'intensité $H_0$ et d'orientation $\mathbf{n}$. Le système d'axes est pris de sorte que le plan $xOy$ coïncide avec le plan déterminé par ($\mathbf{U}$, $\mathbf{n}$) et que l'axe $Ox$ coïncide avec la direction de la vitesse U. Le mouvement du fluide a lieu en la présence de quelques profils minces qui perturberont le mouvement. En notant par ($\mathbf{v}$, $\mathbf{h}$, $p$, $\rho$, $\mathbf{E}$) les variables de perturbations respectives, elles satisferont aux équations suivantes [dans la théorie linéarisée et avec les variables adimensionnelles introduites dans (3)] :

$$(1)\qquad \frac{d\rho}{dt}+\operatorname{div}\mathbf{v}=0,\qquad \frac{d\mathbf{v}}{dt}=-\operatorname{grad}p+\frac{1}{A^2}[(\mathbf{n}\operatorname{grad})\mathbf{h}-\mathbf{n}\operatorname{grad}\mathbf{h}],$$

$$(2)\qquad \operatorname{rot}\mathbf{E}=0,\qquad \operatorname{div}\mathbf{E}=0,\qquad \operatorname{div}\mathbf{h}=0,\qquad \frac{1}{\mu}\mathbf{E}+(\mathbf{i}+\mathbf{v})\wedge(\mathbf{n}+\mathbf{h})=0.$$

De l'équation de l'énergie, dans l'hypothèse où le fluide est caractérisé au point de vue thermodynamique par la loi $p=\rho RT$ et dans la théorie linéarisée, nous obtenons

$$(3)\qquad M^2\frac{dp}{dt}=\frac{d\rho}{dt}.$$

Dans l'hypothèse du mouvement permanent, $d/dt=\partial/\partial x$. Nous utilisons les notations habituelles :

$$(4)\qquad A^2=\frac{U^2}{V_A^2},\qquad V_A=H_0\sqrt{\frac{\mu}{\nu\pi\rho_\infty}},\qquad M=\frac{U}{c_\infty};$$

$V_A$ étant la vitesse de Alfvén et $c_\infty$ la vitesse du son à l'infini. La loi d'Ohm est écrite dans l'hypothèse que le fluide est parfaitement conducteur.

Des équations (2) il résulte

$$(5)\qquad \begin{cases}\frac{1}{\mu}\mathbf{E}+n_2\mathbf{k}=\operatorname{grad}\psi,\qquad n_2w=\frac{\partial\psi}{\partial x},\qquad h_z-n_1w=\frac{\partial\psi}{\partial y},\\ \qquad -h_y-n_2u+n_1v=\frac{\partial\psi}{\partial z};\end{cases}$$

$$(6)\qquad \Delta\psi=0,\qquad \Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Nous avons noté : $n_1$, $n_2$ les projections du verseur **n** sur les axes $Ox$, respectivement $Oy$, **i**, **j**, **k** les verseurs des axes $Ox$, $Oy$, $Oz$; $(u, v, w)$ les composantes de **v** et $(h_x, h_y, h_z)$ les composantes de **h**. Par conséquent le champ électrique est conservatif et il se détermine par l'équation (6) à laquelle on ajoute la condition aux limites pour le champ électrique.

2. Considérons le cas où dans le courant non perturbé, la direction du champ magnétique coïncide avec la direction de la vitesse du fluide ($n_2 = 0$). En appliquant l'opération rot dans la deuxième équation de (1)

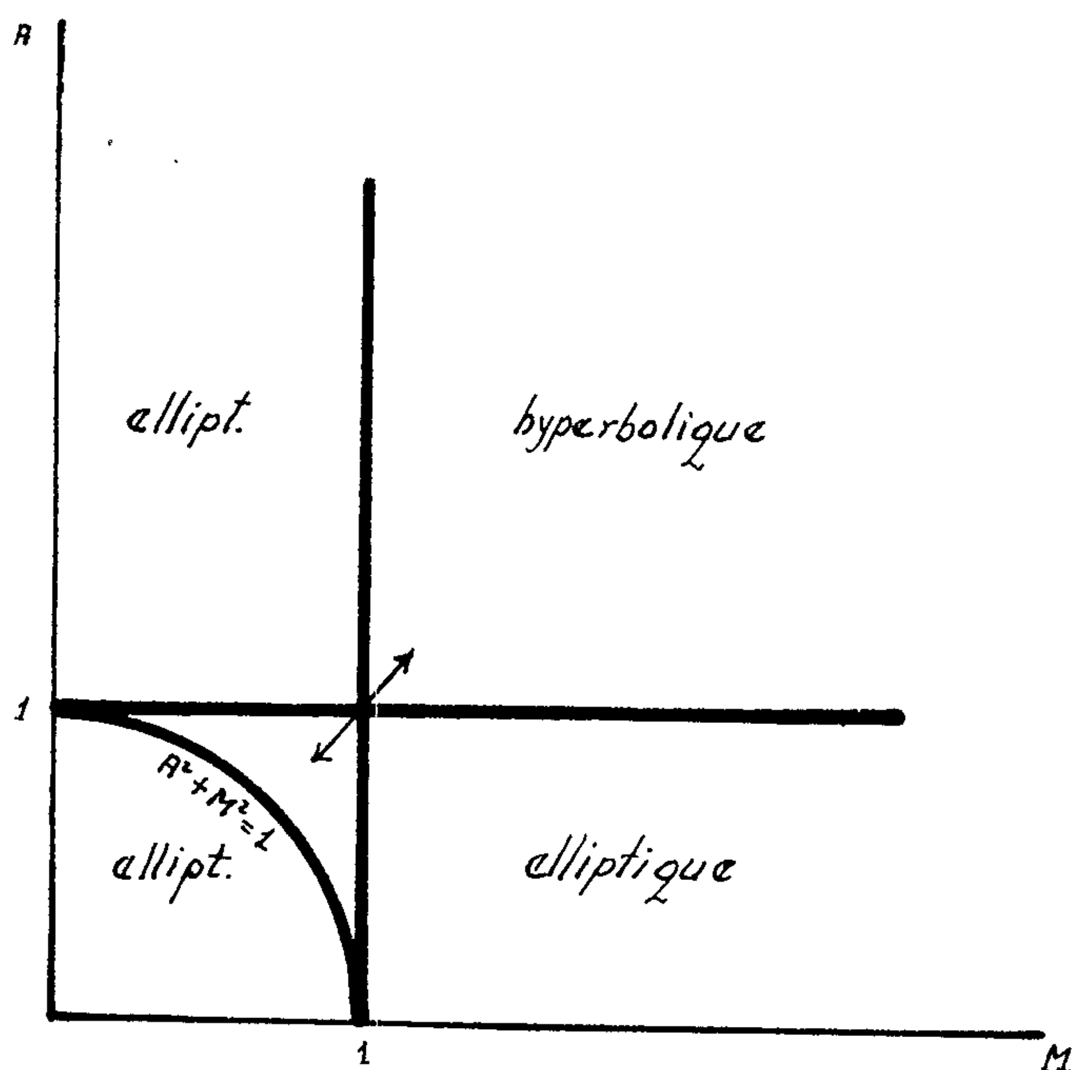



Fig. 1.

on a $\omega = (1/A^2)\xi$, avec les notations $\omega = \text{rot}\,\mathbf{v}$, $\xi = \text{rot}\,\mathbf{h}$. De même, on obtient immédiatement $u = -p$, $h_x = (1 - M^2)u$. En tenant compte aussi de (5) le système (1) nous conduit à la solution suivante :

$$(7)\qquad u = \frac{1}{A^2 + M^2 - 1}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \qquad v = \frac{1}{A^2 - 1}\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \qquad w = \frac{1}{A^2 - 1}\frac{\partial\varphi}{\partial z},$$

la fonction $\varphi(x, y, z)$ satisfaisant l'équation qui suit :

$$(8)\qquad \frac{(1 - M^2)(A^2 - 1)}{A^2 + M^2 - 1}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = 0$$

qui étend l'équation de Glauert et Prandtl du cas des mouvements subsoniques, et l'équation d'Ackeret du cas des mouvements supersoniques. Mais, en ce cas, le mouvement est tourbillonnaire : $\text{rot}\,\mathbf{v} \neq 0$.

De la représentation ci-dessus sont exclus les cas singuliers $M = 1$, $A = 1$, $A^2 + M^2 - 1 = 0$.

Le type de l'équation, le même que dans le cas plan, est précisé sur la figure 1.

3. Considérons à présent le cas où dans le mouvement non perturbé la direction du champ magnétique est perpendiculaire sur la direction de la vitesse du fluide ($n_1 = 0$). En ce cas, le champ des vitesses et le champ magnétique admettent la représentation suivante :

$$(9)\quad \begin{cases} M^2 u = -(A^2+M^2)\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^3} + \dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x\,\partial y^2}, & M^2 v = -A^2\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^2\,\partial y} + \dfrac{\partial^3\varphi}{\partial y^3}, \\ M^2 p = \quad A^2\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^3} - \dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x\,\partial y^2}, & M^2 h_x = -(A^2+M^2)\dfrac{\partial^3\varphi}{\partial x^2\,\partial y} + \dfrac{\partial^3\varphi}{\partial y^3}; \end{cases}$$

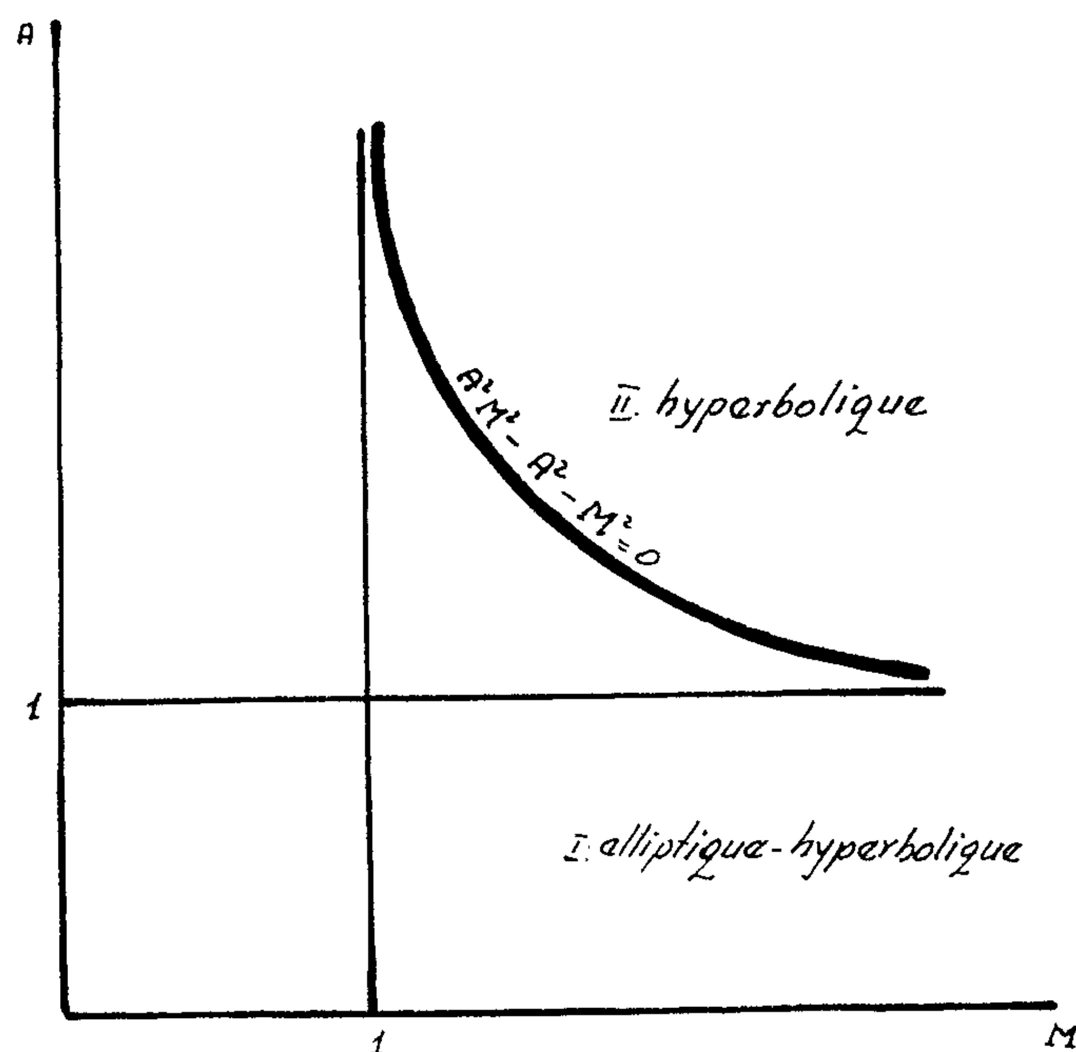



Fig. 2.

où l'on ajoute encore (5). La fonction $\varphi$ satisfait à l'équation suivante :

$$(10)\quad (A^2M^2 - A^2 - M^2)\frac{\partial^4\varphi}{\partial x^4} - (A^2+M^2-1)\frac{\partial^4\varphi}{\partial x^2\,\partial y^2} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial y^4} - \left(A^2 + \frac{M^2}{A^2+1}\right)\frac{\partial^4\varphi}{\partial x^2\,\partial z^2} + \frac{\partial^4\varphi}{\partial y^2\,\partial z^2} = 0$$

le type de l'équation, le même que dans le cas plan, est indiqué sur la figure 2.

*Cas spécial.* — Au cas où la vitesse du courant non perturbé et la vitesse d'Alfvén se trouvent satisfaire à la relation

$$(11)\quad U = V_A^2\sqrt{\frac{1}{c_s^2} + \frac{1}{V_A^2}},$$

l'opérateur différentiel (10) peut être décomposé en un produit de deux opérateurs, comme suit

$$(12) \qquad T = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial y^2}, \qquad S = \frac{a}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

avec les notations

$$(13) \qquad c^2 = A^2 + \frac{M^2}{A^2+1}, \qquad a = A^2M^2 - A^2 - M^2.$$

Dans ce cas l'équation (10) s'écrit

$$(14) \qquad TS\varphi = 0.$$

L'opérateur T est partout hyperbolique, et l'opérateur S est elliptique dans le domaine I et hyperbolique dans le domaine II (*fig.* 2). Les opérateurs étant linéaires et commutatifs, on a la possibilité de chercher la solution de l'équation (14) sous la forme $\varphi = \varphi_T + \varphi_S$, où $T\varphi_T = 0$, $S\varphi_S = 0$.

La représentation générale de la solution de l'équation (10) ainsi que le problème aux limites respectif, seront pris en considération dans un autre travail.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. E. Mc Cune et E. L. Resler Jr., *J. Aerospace Sc.*, 27, 1960, p. 493-503.

(2) M. N. Kogan, *Priklad. Mat. Mech.*, 23, n° 1, 1959; 24, n° 1, 1960; 24, n° 3, 1960.

(3) L. Dragoş, *Journal de Mécanique*, 1963 (sous presse).

(*Université de Bucarest,*
*Faculté de Mathématique et Mécanique, str. Academici,* 14,
*Bucarest, Roumanie.*)

MAGNÉTOHYDRODYNAMIQUE. — *Étude d'un écoulement bidimensionnel avec champ non aligné.* Note (*) de M. **Roger Thibault**, présentée par M. Henri Villat.

La méthode hodographique est étendue à l'étude de l'écoulement d'un fluide conducteur autour d'un obstacle cylindrique lorsque le champ magnétique et la vitesse du fluide ont à l'infini des projections colinéaires sur un plan perpendiculaire aux génératrices de l'obstacle.

1. Le cadre de cette étude est celui des écoulements bidimensionnels stationnaires d'un fluide conducteur en l'absence de tout phénomène dissipatif : toutes les grandeurs sont fonction des seules variables d'espace $x$ et $y$, relatives à un plan perpendiculaire aux génératrices de l'obstacle. On commence par introduire un repère animé d'une translation parallèle à ces génératrices (de direction O$z$) de telle sorte que la vitesse à l'infini devienne colinéaire au champ magnétique. Toutes les équations suivantes sont établies par rapport à ce repère. La colinéarité de la vitesse $\vec{Q}$ et du champ magnétique $\vec{H}$ est alors assurée dans tout l'espace en vertu de l'équation $\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{Q}\times\vec{H})=0$.

2. *Notations. Équations générales.* — On pose $\vec{Q}=\vec{q}+q_3\vec{z}$ et $\vec{H}=\lambda\rho\vec{Q}$. Le mouvement du fluide est défini par le système (I) :

$$
\text{(I)}\quad\left\{
\begin{array}{ll}
(1) & \text{div}(\rho\vec{Q})=0 \;\Rightarrow\; \text{div}(\rho\vec{q})=0,\\
(2) & \text{div}(\vec{H})=0 \;\Rightarrow\; \text{grad}\,\lambda.\rho\vec{q}=0,\\
(3) & \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{2}Q^2\right)+\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{Q})\times\vec{Q}=-\rho^{-1}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,p+\frac{\mu}{4\pi}\rho^{-1}\,\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{H})\times\vec{H},\\
(4) & \vec{Q}.\overrightarrow{\text{grad}}\,S=0.
\end{array}\right.
$$

L'équation (2) montre que $\lambda$ est constant sur chaque ligne de courant; en supposant l'écoulement uniforme à l'infini, il en résulte que $\lambda$ est constant pour tout l'écoulement. On introduit le nombre de Alfven A défini par

$$A^{-2}=\frac{\mu}{4\pi}\frac{H^2}{\rho Q^2}=\frac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}.$$

L'équation (3), multipliée scalairement par $\vec{Q}$, conduit à la relation de Bernouilli

$$(5)\qquad \frac{1}{2}Q^2=-\int\frac{dp}{\rho}+\text{Cte}.$$

La constante figurant dans cette équation dépend *a priori* de la ligne de courant envisagée. Mais si l'on suppose l'écoulement homentropique,

elle devient une donnée pour tout l'écoulement. Les gradients des deux membres de la relation ainsi obtenue étant égaux, l'équation (3) se réduit à

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{Q} \times \vec{Q} = \frac{\mu}{4\pi}\rho^{-1}\,\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} \times \vec{H} \;\Rightarrow\; \overrightarrow{\text{rot}}\left[(1 - A^{-2})\,\vec{Q}\right] \times \vec{Q} = 0.$$

On projette enfin cette dernière relation sur $Oz$ et sur le plan $Oxy$

(6) $$\overrightarrow{\text{rot}}\left[(1 - A^{-2})\, q_3 \vec{z}\right] \times \vec{q} = 0 \;\Rightarrow\; \overrightarrow{\text{grad}}\left[(1 - A^{-2})\, q_3\right].\vec{q} = 0,$$

(7) $$\overrightarrow{\text{rot}}\left[(1 - A^{-2})\,\vec{q}\right] \times \vec{q} + \overrightarrow{\text{rot}}\left[(1 - A^{-2})\, q_3 \vec{z}\right] \times q_3 \vec{z} = 0.$$

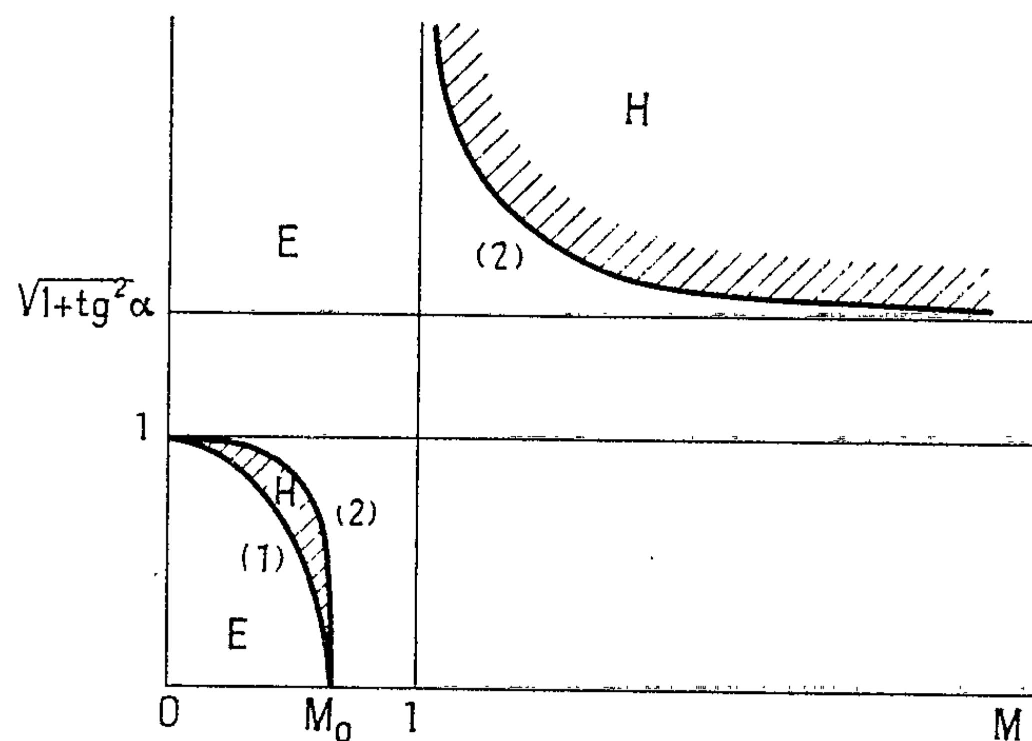



Fig. 1.

$$M_0^2 = \frac{1}{1 + tg^2\alpha}.$$

Courbe 1 : $M^{*2} = 1 - A^2$;
Courbe 2 : $M^{*2} = 1$.
Les régions hachurées sont celles où l'équation est de type hyperbolique.

L'équation (6) montre que la quantité $(1 - A^{-2})q_3 = q^*$ reste constante sur chaque ligne de courant. Comme pour $\lambda$, l'uniformité du mouvement à l'infini conduit à adopter la même constante pour tout l'écoulement. L'équation (7) se réduit alors à

(8) $$\overrightarrow{\text{rot}}\left[(1 - A^{-2})\,\vec{q}\right] = 0.$$

Le système des équations (1) et (8) est formellement identique à celui de la référence ([2]). Mais la fonction $\rho(q)$, définie par l'équation de Bernouilli, fait maintenant intervenir la constante $q$. On obtient la relation (9), puis par différentiation et en tenant compte de la valeur de A, l'expression (10),

(9) $$\int \frac{dp}{\rho} = -\frac{1}{2}q^2 - \frac{1}{2}\frac{q^{*2}}{(1 - A^{-2})^2} + \text{Cte},$$

(10) $$\frac{d\rho}{dq} = -\frac{\rho}{q}\,\frac{q^2}{c^2 + q^{*2}\dfrac{A^4}{(A^2 - 1)^3}} = -\frac{\rho}{q}M^{*2},$$

avec

$$\frac{1}{M^{*2}} = \frac{1}{M^2} + \frac{\text{tg}^2\alpha}{A^2 - 1} \qquad \text{et} \qquad \text{tg}\,\alpha = \frac{q_3}{q}.$$

L'introduction des fonctions $\Psi$ et $\Phi$ permet de remplacer les équations (1) et (8) par le système (11). Le passage au plan de l'hodographe conduit au système (12),

$$(11) \qquad \left\{ \begin{aligned} \rho u &= \frac{\partial \Psi}{\partial y}, & (1 - A^{-2})\, u &= \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \\ -\rho v &= \frac{\partial \Psi}{\partial x}, & (1 - A^{-2})\, v &= \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \end{aligned} \right.$$

avec

$$u = q\cos\theta, \qquad v = q\sin\theta;$$

$$(12) \qquad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} &= \frac{(A^2 - 1)^2}{A^2(A^2 + M^{*2} - 1)} \frac{q}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial q}, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial q} &= \frac{(M^{*2} - 1)(A^2 - 1)}{A^2 \rho q} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}. \end{aligned} \right.$$

3. *Étude du type des équations aux dérivées partielles obtenues.* — Les caractéristiques satisfont aux équations (13) dans le plan physique

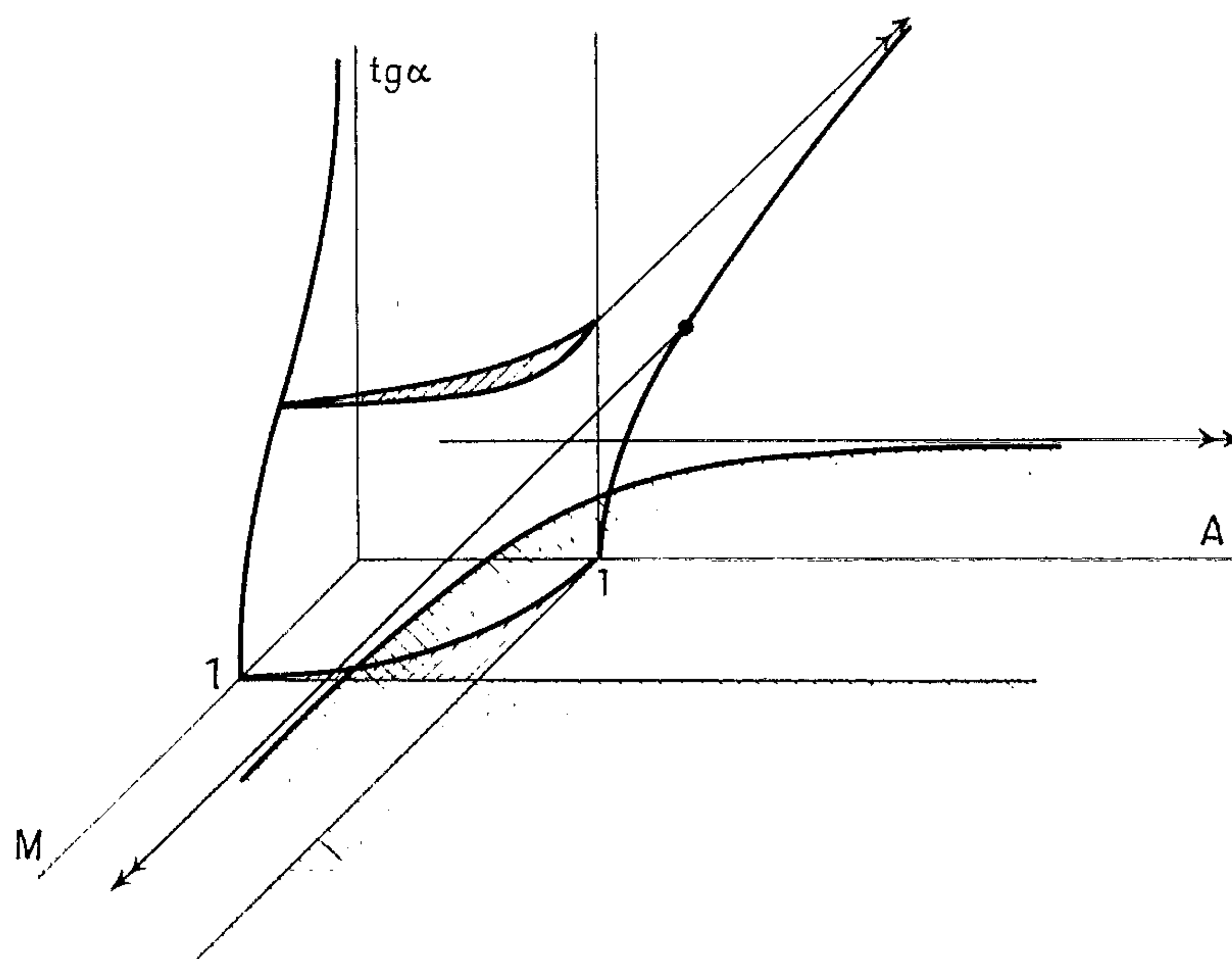



Fig. 2.

et (14) dans le plan de l'hodographe. Dans l'espace des paramètres M, A, tg α, on construit les surfaces séparant les régions où le système est de type elliptique ou hyperbolique; les sections par les plans tg α = Cte sont représentées sur la figure 1 [on retrouve les schémas des références [1] et [2]

dans le plan $\operatorname{tg}\alpha = 0$]. La figure 2 donne l'aspect du régionnement dans l'espace,

$$(13)\qquad (A^2 + M^{*2} - 1)(x_\sigma^2 + y_\sigma^2) - A^2 M^{*2}(x_\sigma \sin\theta - y_\sigma \cos\theta)^2 = 0,$$

$$(14)\qquad (M^{*2} - 1)(A^2 + M^{*2} - 1)\, q_\sigma^2 - q^2 (A^2 - 1)\, \theta_\sigma^2 = 0.$$

4. *Extension des équations de Tchapliguine.* — L'élimination de l'une des fonctions $\Phi$ ou $\Psi$ dans le système (12) conduit à des équations de la forme de celles obtenues dans la référence ([2]). On obtient maintenant les équations (15) et (16), dans lesquelles $\gamma^\star$ est défini par (17),

$$(15)\qquad (1 - M^{*2})(A^2 + M^{*2} - 1)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + q^2 (A^2 - 1)(A^2 + M^{*2} - 1)\frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + \ldots$$
$$+ q\{(M^{*2} + 1)(A^2 - 1)^2 - M^{*4}[\gamma^\star (A^2 - 1) + 1 - 3A^2]\}\frac{\partial \Psi}{\partial q} = 0,$$

$$(16)\qquad (1 - M^{*2})^2 (A^2 + M^{*2} - 1)\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} + q^2 (1 - M^{*2})(A^2 - 1)\frac{\partial^2 \varphi}{\partial q^2} + \ldots$$
$$+ q\{(1 + \gamma^\star M^{*4})(A^2 - 1) + M^{*2}(M^{*2} - 1)\}\frac{\partial \varphi}{\partial q} = 0,$$

$$(17)\qquad \gamma^\star = \gamma + M^{*2} \operatorname{tg}^2\alpha \frac{A^2 + 2}{(A^2 - 1)^2}.$$

5. Le phénomène le plus important qui apparaît ici résulte directement de l'équation (9) : c'est l'impossibilité, dans un écoulement donné, d'une transition entre les zones subalfvéniques ($A < 1$) et superalfvéniques ($A > 1$). Un résultat analogue est déjà connu dans le cas des chocs ([3]) et des mouvements par ondes simples ([4]). L'existence d'une telle transition observée dans les écoulements plans ([2]) pour $q^\star = 0$, s'explique par le fait que ce cas particulier ne s'obtient pas comme cas limite lorsque $q^\star$ tend vers zéro des écoulements étudiés ici.

(*) Séance du 4 mars 1963.

([1]) T. TANIUTI, *Progr. theor. Physics*, 19, n° 6, 1958, p. 749.

([2]) R. SEEBASS, *Quart. Appl. Math.*, 19, 1961, p. 231.

([3]) P. GERMAIN, O.N.E.R.A., Publication n° 97.

([4]) J. D. COLE et Y. M. LYNN, *Magnetohydrodynamic simple waves*, AF. O. S. R. TN 59-1302.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'utilisation du milieu homogène isotrope équivalent pour la résolution des problèmes d'écoulement en milieux stratifiés perméables.* Note (*) de MM. **Charles-Sébastien Gerber** et **Vu Duong Tuyen**, présentée par M. Léopold Escande.

Les écoulements en milieux stratifiés sont très souvent étudiés au moyen d'un milieu homogène équivalent qui permet d'obtenir la valeur du coefficient de débit et la répartition de la charge. Ce milieu équivalent, de coefficient de perméabilité homogène $\sqrt{K_h K_v}$, est obtenu à partir du milieu stratifié par une dilatation des dimensions verticales dans le rapport $\sqrt{K_h/K_v}$ ou par une réduction des dimensions horizontales dans le rapport $\sqrt{K_v/K_h}$. $K_h$ et $K_v$ représentent respectivement les coefficients de perméabilité horizontal et vertical du milieu stratifié.

Les mesures que nous avons effectuées sur les modèles analogiques (réseaux de résistances) représentant les milieux stratifiés d'une part, et le milieu équivalent d'autre part, nous ont permis de vérifier si cette méthode était dans tous les cas valable.

Considérons un terrain constitué par une superposition de couches d'épaisseur $e_1$ et de coefficient de perméabilité $K_1$ d'une part, et $e_2$ et $K_2$ d'autre part (*fig.* 1). Le schéma d'écoulement dans un tel milieu est représenté par la figure 2. L'écoulement dans le milieu homogène isotrope équivalent au précédent est alors représenté par la figure 3.

Nous avons fait des essais de comparaison sur six modèles ayant une même valeur du rapport $K_h/K_v$ égal à 2,53. Le rapport des coefficients de perméabilité $K_1/K_2$ des couches variant de 1/10 à 10 et le rapport des épaisseurs des couches variant de 1/3 à 3.

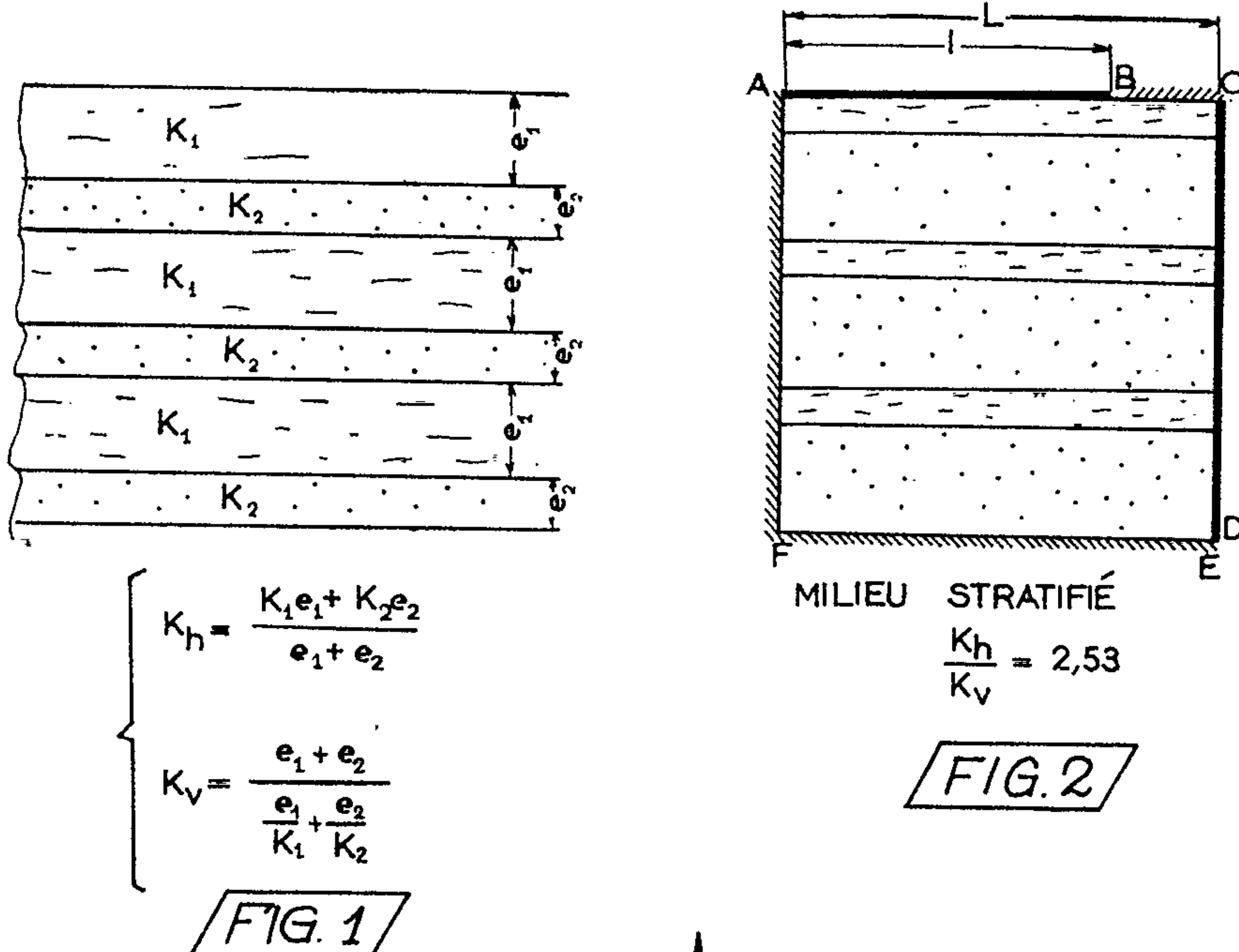
La figure 4 donne la valeur du rapport $\alpha/\alpha_0$ de chaque milieu en fonction de la longueur de l'équicharge amont ($\alpha$ et $\alpha_0$ étant respectivement le coefficient de débit du milieu stratifié et celui du milieu équivalent). Ce rapport est supérieur à 1 quand la première couche est plus perméable que la suivante et inférieur à 1 dans le cas contraire; il varie de 1,42 à 1,76 dans le premier cas et de 0,47 à 0,63 dans le deuxième cas.

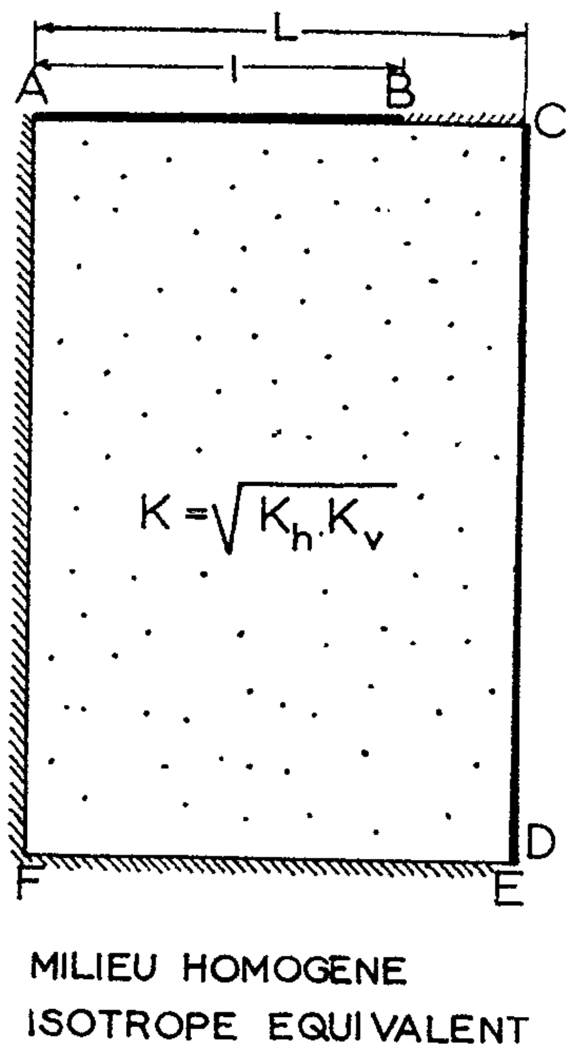
On peut donc classer les milieux stratifiés en deux groupes : le premier groupe ayant la première couche plus perméable que la suivante et le deuxième groupe ayant la première couche moins perméable que la suivante.

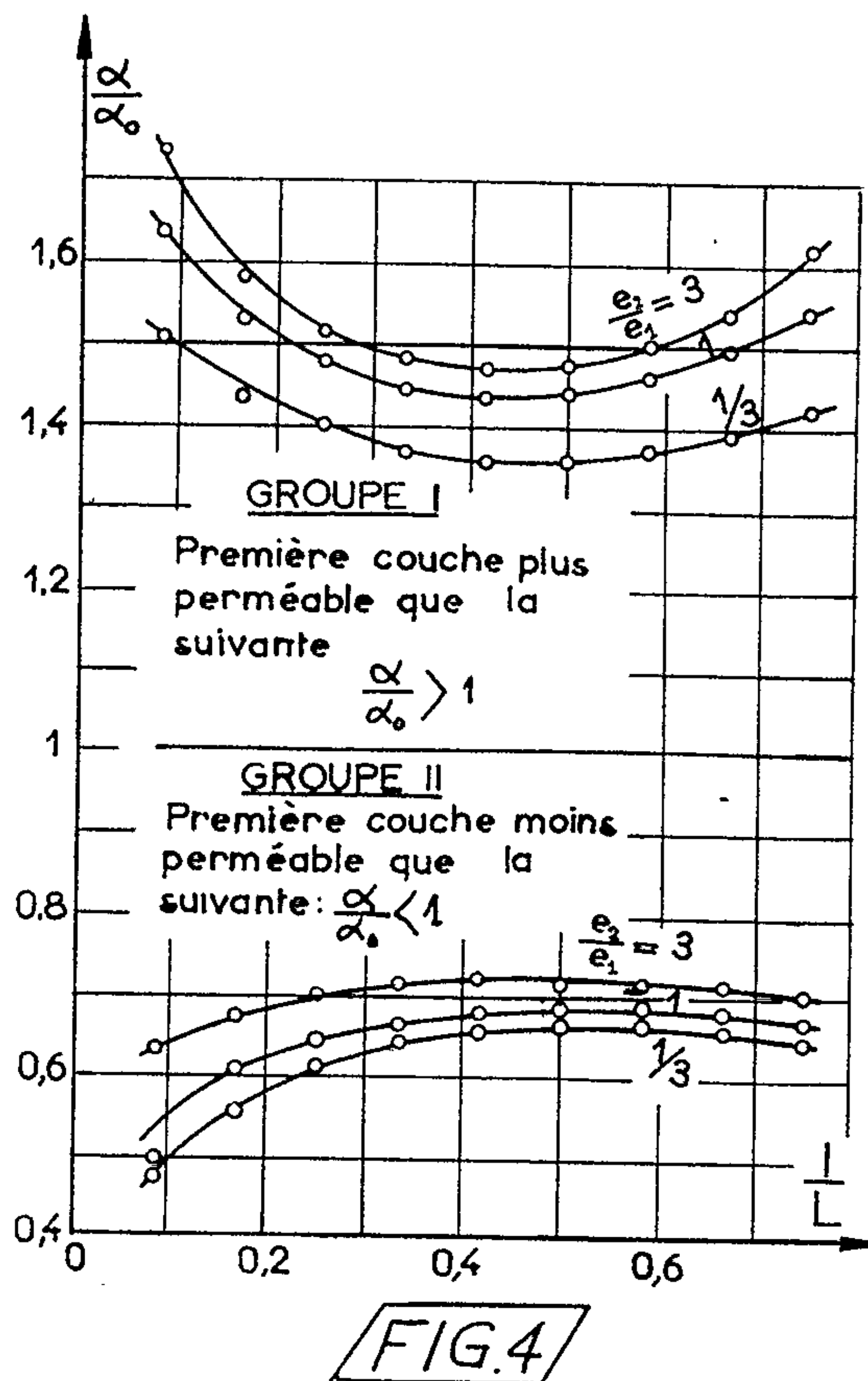
Dans chaque groupe, les courbes (*fig.* 4) montrent que $\alpha/\alpha_0$ est une fonction croissante du rapport $e_2/e_1$ ($e_2$ étant l'épaisseur des couches les moins perméables et $e_1$ celle des couches les plus perméables).

Les résultats obtenus qui dépendent essentiellement de l'ordre de succession des couches et du rapport des épaisseurs des couches montrent que l'application de la méthode du milieu équivalent n'est pas justifiée.

D'autre part, l'étude de la répartition de la charge et du débit nous a révélé également de très grands écarts entre la solution donnée par cette méthode et celle fournie par le milieu stratifié.




(*) Séance du 11 mars 1963.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Influence d'un baffle sur l'émission acoustique d'un jet d'air sonique.* Note (*) de Mlle **Marie Merle**, présentée par M. Maurice Roy.

Un jet d'air sonique, à structure périodique, issu d'une buse convergente rectangulaire, émet des ondes sonores dont la fréquence et l'intensité sont en relation étroite avec la pression génératrice et les dimensions de la buse. Nous avons pu, de plus, nous rendre compte de l'influence de l'épaisseur de la paroi de sortie, la présence d'un baffle favorisant les ondes stationnaires (*voir* sur la figure 1 une buse avec et sans baffle). Une étude systématique d'une série de différents baffles équipant une même buse nous montre leur rôle respectif.

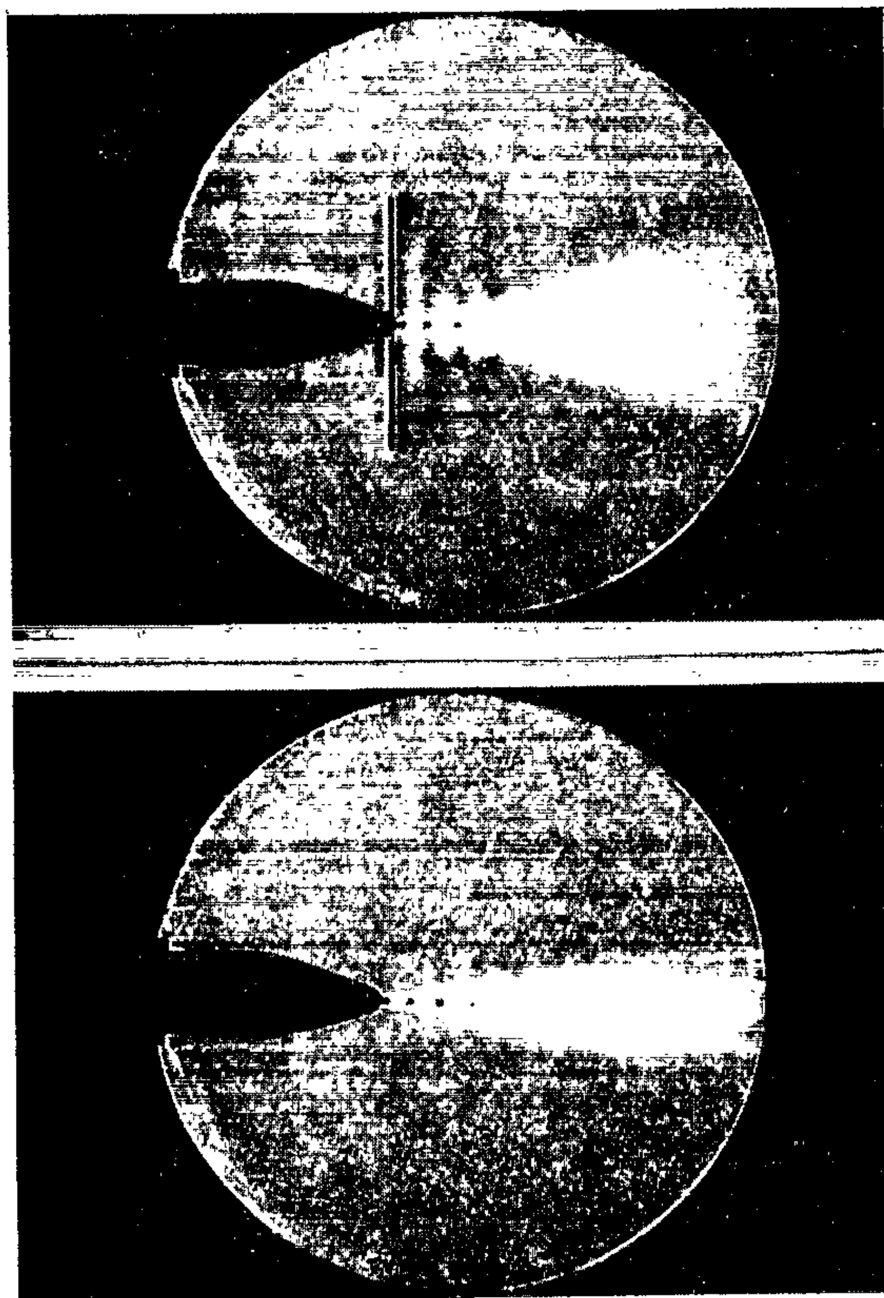


Fig. 1.

La buse utilisée, de dimensions constantes (3,5 et 21 mm), a été équipée successivement de 12 baffles répartis en trois séries de quatre (*fig.* 2) :

*Première série* (nos 1 à 4). — Les parties utiles, verticales et horizontales sont sensiblement égales dans chaque baffle;

*Deuxième série* (nos 5 à 8). — Les hauteurs sont égales deux à deux à celles des baffles de la première série, mais la largeur reste identique pour tous (33 mm); elle est juste suffisante pour encadrer la buse, aux épaisseurs de métal près;

Fig. 2.

*Troisième série* (nos 9 à 12). — Les largeurs sont, dans ce cas, égales deux à deux à celles des baffles de la première série, tandis que la hauteur est identique pour tous (16 mm); elle est juste suffisante pour encadrer la buse, aux épaisseurs de métal près.



Fig. 3.

Le dispositif de mesure est le montage de strioscopie précédemment décrit ([1]) et complété par des mesures microphoniques directes.

De toute cette étude nous avons tiré les conclusions générales suivantes :

1° La relation fréquence-pression se traduit par une courbe unique, quel que soit le baffle; mais ses limites extrêmes varient avec les dimensions de celui-ci. A titre d'exemple, la figure 3 montre la courbe fréquence-pression obtenue sans baffle et avec le baffle n° 3, et les limites correspondantes.

2° Le champ acoustique, comme nous l'avons montré précédemment ([1]), est dû à deux sources principales de même fréquence : l'une se propageant vers l'aval, centrée sur l'orifice de sortie du jet; l'autre se propageant vers l'amont, centrée approximativement sur le dernier « chaînon » organisé du jet, là où la structure périodique se perd dans la turbulence. Les intensités de ces deux émissions, dans le plan perpendiculaire à la fente, ne sont pas les mêmes pour les différents baffles et diffèrent également entre elles pour un même baffle. A titre d'exemple, on a porté sur la figure 3, dans le cas du baffle n° 3 et de la buse sans baffle, les intensités relatives à ces deux émissions.

La présence du baffle défavorise l'émission vers l'amont pour les faibles pressions, et favorise celle vers l'aval dans tous les cas. Nous avons trouvé d'autre part que ces actions opposées sont d'autant plus marquées que la hauteur verticale du baffle est plus grande.

3° Le niveau moyen de l'intensité du son vers l'aval croît avec la hauteur verticale du baffle (perpendiculaire à la fente de la buse) tout au moins tant que celle-ci ne dépasse pas la longueur d'onde supérieure, limite du son émis (baffles 0, 1, 2, 5 et 6). Au-delà de cette dimension, le baffle ne semble que défavoriser l'émission amont (baffles 3, 4, 7 et 8).

4° Latéralement au jet, dans le plan de la fente, les émissions sont toujours très faibles, et la largeur du baffle (parallèle à la fente de la buse) ne paraît pas intervenir (baffles de la 3e série : 9, 10, 11 et 12).

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) *Nouvelles recherches sur la structure des jets d'air à grande vitesse et les fréquences ultrasonores émises* (*Comptes rendus des Séances de la Société française de physique*, 18, n° 11, novembre 1957.

(*Centre de Recherches physiques du C.N.R.S., Marseille.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Étude d'un mur de soutènement pour un massif pulvérulent idéal, non chargé.* Note (*) de M. **Eugeniusz Dembicki**, présentée par M. Albert Caquot.

Nous nous proposons de déterminer les contraintes sur un mur de soutènement dont le parement OB fait avec la verticale un angle $\beta$. Le milieu pulvérulent (donc à cohésion nulle), est limité par un plan incliné de l'angle $\varepsilon$ sur l'horizontale, non chargé. Les contraintes le long de OB sont inclinées d'un angle constant $\delta$ (*fig.* 1).

Nous utilisons la méthode des développements limités décrite en [1], [2] et [3]. Nous distinguons deux cas :

*a.* $\beta < \beta_0$, avec

$$(1)\quad \begin{cases} 2\beta_0 = \varepsilon - \varkappa \arcsin \dfrac{\sin\varepsilon}{\sin\rho} - \varkappa\delta + \arcsin \dfrac{\sin\delta}{\sin\rho}, \\ \varkappa = \pm 1 \quad \text{(selon le type d'équilibre sur OA : poussée ou butée).} \end{cases}$$

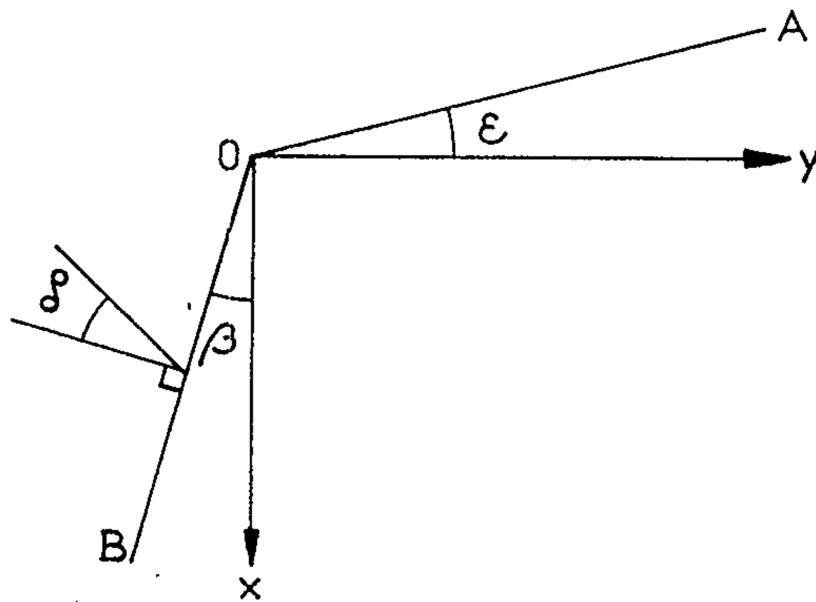



Fig. 1.

La répartition des contraintes est continue dans tout le massif, sauf au point singulier O.

*b.* $\beta > \beta_0$ : Il intervient une ligne de discontinuité des contraintes dans le massif.

Nous traitons le problème en faisant les hypothèses suivantes *a priori* [*cf.* [3]] :

— les composantes de l'état de contrainte sont des fonctions linéaires et homogènes de $r$;

— l'angle $\psi$ ne dépend que de $\theta$.

Pour les notations [*cf.* [3]].

*Premier cas* ($\beta < \beta_0$). — Nous avons deux zones distinctes (*fig.* 2) :

— la zone I, limitée par OA et la caractéristique OC, définie par

$$(2)\quad \begin{cases} 2\alpha = 2\varkappa\mu + \varepsilon - \varkappa \arcsin \dfrac{\sin\varepsilon}{\sin\rho} + \dfrac{\pi}{2}(1-\varkappa), \\ 2\mu = \dfrac{\pi}{2} - \rho. \end{cases}$$

Il s'agit d'un état élémentaire du type de Rankine pour lequel la solution est connue;

— la zone II est en état d'équilibre limite décrit par les équations [*cf.* ([3])] :

$$(3)\quad \begin{cases} \sin\rho\sin 2\psi \dfrac{dS}{d\theta} + 2S\sin\rho\cos 2\psi\left(\dfrac{d\psi}{d\theta}+1\right) = -S(1+\sin\rho\cos 2\psi) + \cos\theta, \\ (1-\sin\rho\cos 2\psi)\dfrac{dS}{d\theta} + 2S\sin\rho\sin 2\psi\left(\dfrac{d\psi}{d\theta}+1\right) = -S\sin\rho\sin 2\psi - \sin\theta, \\ \sigma = rS(\theta); \qquad \psi = \psi(\theta). \end{cases}$$

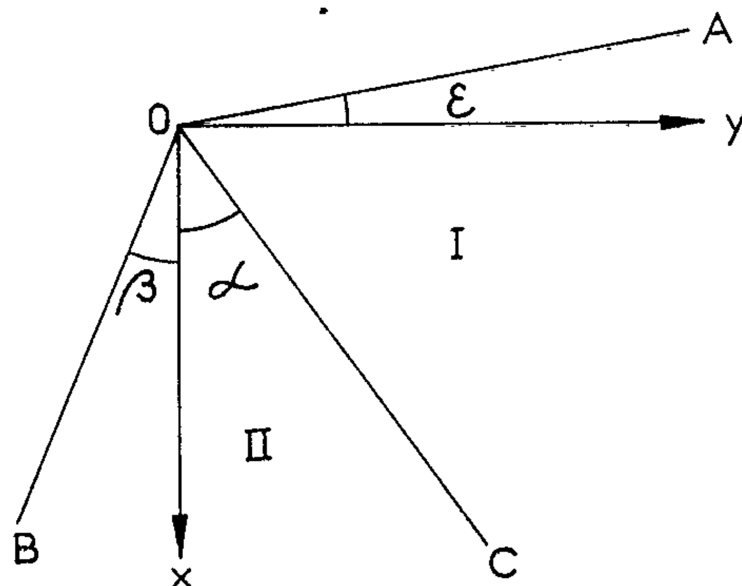



Fig. 2.

Nous déterminons, par la méthode de tir, la valeur $S_{0B}$ pour laquelle la solution se confond avec la solution donnée le long de OC :

$$(4)\quad \psi = -\varkappa\mu, \qquad S(\alpha) = \frac{\cos(\alpha+\varkappa\rho)}{\cos\rho}.$$

Pour cela, on écrit un développement limité sous la forme [dont les coefficients se déterminent en fonction de $S_{0B}$ à partir de (3)] :

$$(5)\quad \begin{cases} S(\theta) = S_{0B} + \left(\dfrac{dS}{d\theta}\right)_0(\theta-\theta_0) + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{d^2S}{d\theta^2}\right)_0(\theta-\theta_0)^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{d^3S}{d\theta^3}\right)_0(\theta-\theta_0)^3, \\ \text{où} \quad \theta = \alpha, \qquad \theta_0 = \beta. \end{cases}$$

On calcule $S_{0B}$ en résolvant par une méthode approchée l'équation

$$S(\alpha) = \frac{\cos(\alpha+\varkappa\rho)}{\cos\rho}.$$

*Deuxième cas* ($\beta > \beta_0$) : Nous avons deux zones séparées par une ligne de discontinuité; dans notre cas cette ligne est la droite $\theta = \omega$, avec

$$\text{(6)} \qquad \operatorname{tg}\omega = -\frac{\sin(\varphi_1 + \varphi_2) + \varkappa\sqrt{1 - \sin^2\rho\cos^2(\varphi_1 - \varphi_2)}}{\cos(\varphi_1 + \varphi_2) + \sin\rho\cos(\varphi_1 - \varphi_2)},$$

où $\varphi_1$, angle d'inclinaison sur OX de la contrainte principale majeure au point O, dans la première zone, donné par

$$\varphi_1 = \varepsilon + \varkappa \arcsin\frac{\sin\varepsilon}{\sin\rho} + \frac{\pi}{2}(1 - \varkappa);$$

$\varphi_2$ : donné en O, dans la deuxième zone par

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}\left(\varkappa\delta - \arcsin\frac{\sin\delta}{\sin\rho}\right) + \beta + \frac{\pi}{2}(\varkappa - 1).$$

La solution dans la première zone est classique.

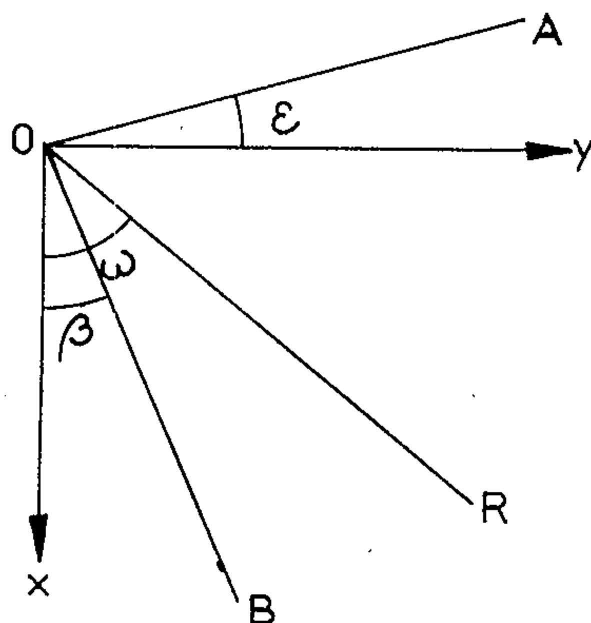



Fig. 3.

Nous donnons la solution dans la deuxième zone (et pour S en particulier, le long de OB) par les développements limités :

$$\text{(7)} \qquad \begin{cases} S = S_{0R} + \left(\dfrac{dS}{d\theta}\right)_0(\theta - \theta_0) + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{d^2S}{d\theta^2}\right)_0(\theta - \theta_0)^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{d^3S}{d\theta^3}\right)_0(\theta - \theta_0)^3, \\ \psi = \psi_{0R} + \left(\dfrac{d\psi}{d\theta}\right)_0(\theta - \theta_0) + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{d^2\psi}{d\theta^2}\right)_0(\theta - \theta_0)^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{d^3\psi}{d\theta^3}\right)_0(\theta - \theta_0)^3, \end{cases}$$

où

$$\theta = \beta; \qquad \theta_0 = \omega.$$

$S_{0R}$ et $\psi_{0R}$ sont donnés par

$$\text{(7 a)} \qquad \begin{cases} S_{0R} = \dfrac{\cos(\omega - \varepsilon)\sin 2(\varphi_1 - \omega)}{\cos\varepsilon\cos^2\rho\sin 2\psi_{0R}}(1 - \lambda), \\ \operatorname{tg}\psi_{0R} = \dfrac{1 - \sin\rho}{1 + \sin\rho}\operatorname{cotg}(\varphi_1 - \omega), \end{cases}$$

avec

$$\lambda = \sin^2\varepsilon + \varkappa\cos\varepsilon\sqrt{\sin^2\rho - \sin^2\varepsilon}.$$

Les autres coefficients de ces développements sont calculés à partir des équations (3) (*fig.* 3).

EXEMPLE NUMÉRIQUE :

*Premier cas* : $\rho = 30^\circ$; $\delta = 1/2\ \rho$; $\varepsilon = 20^\circ$; $\beta = -10^\circ$.

Nous nous plaçons dans le cas de la poussée sur OB ($\varkappa = +1$).

Avec une approximation parabolique, nous trouvons sur OB :

$$\psi = -0{,}1411, \qquad S = 0{,}5848.$$

Les résultats obtenus par la méthode des différences finies ([4]) sont

$$\psi = -0{,}1411, \qquad S = 0{,}5802.$$

*Deuxième cas* : $\rho = 30^\circ$; $\delta = 15^\circ$; $\varepsilon = 0$; $\beta = 40^\circ$.

Dans le deuxième cas on trouve avec l'approximation parabolique de (7) :

$$S_{OB} = 1{,}0345$$

et pour la contrainte normale Q sur le mur :

$$Q = 0{,}53.$$

Pour le même problème, Sokolovski donne Q = 0,48 [*cf.* ([3]), p. 166].

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) J. KRAVTCHENKO et R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 79.

([2]) R. SIBILLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 365.

([3]) V. V. SOKOLOVSKI, *Statics of Soil Média*, Butherworths Scientific Publication, London, 1960, p. 160 et suiv.

([4]) J. HEURTAUX, *Recueil de l'Ingénieur* (en russe), 1, 1961, p. 135-144.

([5]) E. DEMBICKI, *Une méthode d'approximation non linéaire de résolution des problèmes d'équilibre limite des milieux cohérents* (*Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Grenoble, novembre 1962).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Ondes matérielles de spin* o *et de spin* 1 *couplées au champ gravitationnel*. Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On déduit d'un formalisme lagrangien les équations d'ondes de spins o et 1 dans un espace-temps riemannien [1], ainsi que l'équation de la gravitation d'Einstein avec au second membre [2] le « tenseur de Maxwell généralisé » [3].

Dans un espace temps riemannien avec une métrique de signature $+----$ le lagrangien sera pris sous la forme classique $\mathcal{G}^{ij}(R_{ij}-\chi T_{ij})$, le $T_{ij}$ dépendant des composantes réelles de l'onde à spin $\psi$ et de leurs dérivées premières. Pour les cas respectifs du spin o et du spin 1 on posera

$$(1.0)\qquad \mathcal{L}_0=\chi^{-1}\mathcal{R}_l^l-\psi[\nabla_i]\Psi^i+k(\psi\Psi+\psi_i\Psi^i),$$

$$(1.1)\qquad \mathcal{L}_1=\chi^{-1}\mathcal{R}_l^l-\psi_j[\nabla_i]\Psi^{\overset{ij}{\vee}}+k\left(\psi_i\Psi^i+\frac{1}{2}\psi_{\underset{\vee}{ij}}\Psi^{\overset{ij}{\vee}}\right);$$

on note $\mathcal{R}$ et $\Psi$ les densités tensorielles, $[\nabla_i]$ la différence entre les opérateurs de dérivée covariante agissant vers la droite et vers la gauche, et $k$ la fréquence propre de l'onde (terme de masse).

Les équations d'Euler-Lagrange obtenues en variant indépendamment les $\psi$ ou $\psi_i$, les $\psi^i$ ou $\psi^{ij}$, et les $g^{ij}$, sont d'abord les équations d'ondes à spin [1]

$$(2.0)\qquad \nabla_i\psi+k\psi_i=0,\qquad \nabla_i\psi^i-k\psi=0;$$

$$(2.1)\qquad \nabla_i\psi_j-\nabla_j\psi_i+k\psi_{ij}=0,\qquad \nabla_i\psi^{ij}-k\psi^j=0,$$

cette dernière entraînant, compte tenu de l'identité de Ricci,

$$(2.1)'\qquad \nabla_i\psi^i=0;$$

puis l'équation de la gravitation d'Einstein

$$(3)\qquad R_{ij}-\frac{R}{2}g_{ij}=\chi T_{ij}$$

avec une expression de $T_{ij}$ qui, compte tenu des (2), se simplifie sous la forme [2]

$$(4.0)\qquad k^{-1}T_{ij}=\psi_i\psi_j+\frac{1}{2}(\psi^2-\psi_k\psi^k)g_{ij},$$

$$(4.1)\qquad k^{-1}T_{ij}=\psi_i\psi_j-\psi_{ik}\psi_j{}^k-\frac{1}{2}\left(\psi_k\psi^k-\frac{1}{2}\psi_{kl}\psi^{kl}\right)g_{ij};$$

ce $T_{ij}$ n'est autre (dans le cas du spin 1) que le tenseur de Maxwell généralisé par L. de Broglie [3].

*Équations du second ordre des ondes* $\psi$. — Appliquant l'opérateur $\nabla^i$ aux premières (2) et tenant compte des autres (2) ainsi que des identités

de Ricci, on trouve

$$\Box\psi \equiv \nabla^l \nabla_l \psi = -k^2\psi, \tag{5.0}$$

$$\Box\psi_j \equiv \nabla^l \nabla_l \psi_j - \mathcal{R}_{jk}\psi^k = -k^2\psi; \tag{5.1}$$

puis, appliquant l'opérateur $\nabla^l \nabla_l$ au vecteur $\psi_j$ (spin o) ou au tenseur $\psi_{ij}$ (spin 1) et tenant compte des précédents résultats, il vient, toutes réductions faites, (6.0) identique à (5.1) et

$$\Box\psi_{ij} \equiv \nabla^l \nabla_l \psi_{ij} - R_{ik}\psi^k{}_j - R_{jk}\psi^k{}_i + 2R_{ik,jl}\psi^{kl} = -k^2\psi_{ij}; \tag{6.1}$$

l'opérateur $\Box$ des (5) et (6) est précisément le *dalembertien sur les tenseurs* de Lichnerowicz [1].

*Le tenseur de Tetrode et sa trace.* — Posons par définition, les secondes formules dérivant des premières en vertu des (2),

$$\Theta_{ij} = \psi[\nabla_i]\psi_j, \qquad \Theta = k(\psi^2 + \psi_l\psi^l); \tag{7.0}$$

$$\Theta_{ij} = \psi^k[\nabla_i]\psi_{jk}, \qquad \Theta = k\left(\psi_l\psi^l + \frac{1}{2}\psi_{lj}\psi^{lj}\right); \tag{7.1}$$

puis (densité de spin)

$$\sigma^{ijk} = \psi^i\psi^{jk} + \psi^j\psi^{kl} + \psi^k\psi^{ij}, \tag{8.1}$$

et notons les relations

$$\Theta^{ji} - \Theta^{ij} = 0, \tag{9.0}$$

$$\Theta^{ji} - \Theta^{ij} = \nabla_k\sigma^{ijk} \tag{9.1}$$

Compte tenu des (5) et (6), on trouve

$$\nabla_j\Theta^{ij} = \nabla_j\Theta^{ji} = R^{ij}\psi\psi_j, \tag{10.0}$$

$$\nabla_j\Theta^{ij} = \nabla_j\Theta^{ji} = R^{ij}\psi^k\psi_{jk} - 2R^{ij,kl}\psi_{jk}\psi_l, \tag{10.1}$$

dont les seconds membres rappellent analogiquement l'expression de la densité de force de Lorentz; on peut remarquer que le dernier terme écrit est un vecteur orthogonal à $\psi_l$.

*Conclusions.* — Il est curieux et remarquable qu'en partant d'un lagrangien (1) dont le terme de couplage implique le tenseur de Tetrode on soit conduit automatiquement à une source du champ qui est le tenseur de Maxwell généralisé (nécessairement conservatif). Dans ces conditions le tenseur de Tetrode ne peut être conservatif dans le cas riemannien; par contre, on voit sur les (10) qu'il redevient conservatif à l'approximation minkowskienne.

Étant donné qu'en Mécanique ondulatoire le vrai tenseur d'impulsion-énergie est le tenseur de Tetrode, nous pensons que les précédents calculs suggèrent très nettement de s'affranchir du cadre riemannien.

Cette recherche fait partie de celle poursuivie en collaboration avec M. Lenoir [4]. Notre intention est de considérer à présent le cas des $\psi$ spinoriels.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en relativité générale*, Publications mathématiques, n° 10, 1961; nos conventions d'écriture du $R_{ijkl}$ et du $R_{ij}$ entraînent un changement de signe sur le premier et pas de changement de signe sur le second par rapport à Lichnerowicz.

(2) J.-M. Souriau a obtenu ces mêmes formules par une autre méthode variationnelle (communication privée et ouvrage sous presse, chez Gauthier-Villars).

(3) L. DE BROGLIE, *La mécanique ondulatoire du photon*, t. 1, Paris, 1940, p. 189.

(4) O. COSTA DE BEAUREGARD et M. LENOIR, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 843; la raison pour laquelle nous trouvions dans cette Note, pour le cas du spin 1/2 et dans le formalisme des tétrapodes, $\nabla_j \theta_i{}^j \neq 0$, alors qu'ici on a $\nabla_j \theta_i{}^j = 0$, ne nous apparaît pas encore clairement.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques complémentaires sur l'influence de la charge d'espace sur la stabilité des faisceaux dans les synchrotrons et anneaux de stockage.* Note (*) de MM. **Francis Fer** et **Claude Delcroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1] nous avons établi l'existence de plages de densité multiples assurant la stabilité d'un faisceau de synchrotron. Nous nous proposons d'étendre ce résultat au cas d'un anneau de stockage, où la charge d'espace intervient également lors des collisions.

Considérons le cas de collisions électrons-positons. Dans l'hypothèse où nous nous placerons de collisions *frontales* (faisceaux sur une même orbite) on peut prendre pour équations d'oscillation, par exemple des positons soumis à l'effet de la charge d'espace du faisceau d'électrons

$$\text{(H}'\text{)} \qquad \frac{d^2x}{ds^2} + [\varphi(s) + \xi\,\delta \mathrm{L}(s)]\,x = 0;$$

$$\text{(V}'\text{)} \qquad \frac{d^2z}{ds^2} + [\psi(s) + \zeta\,\delta \mathrm{L}(s)]\,z = 0.$$

Ici

$$\xi = \frac{4\pi e^2}{m_0 c^2}\,\frac{\sqrt{1-\beta^2}\,(1+\beta^2)}{\beta^2}\,\frac{b}{a+b} = 7,08.10^{-13}\sqrt{1-\beta^2}\,\frac{b}{a+b}\,\text{cm};$$

$$\zeta = \frac{a}{b}\xi \qquad (m_0,\ \text{masse de l'électron});$$

$\mathrm{L}(s) = 1$ dans la zone de collision, 0 partout ailleurs. Ces équations supposent le faisceau cylindrique et de densité uniforme, et font abstraction de l'influence de la charge d'espace du faisceau de positons sur lui-même.

Le théorème général s'applique : il existe pour (H′) et (V′) deux suites $\delta_x^0, \delta_x^1, \ldots, \delta_z^0, \delta_z^1, \ldots$ définissant des intervalles alternés de stabilité et d'instabilité; mais ici, en raison du signe + qui affecte $\delta$, ces suites sont croissantes et indéfinies : *augmenter la densité accroît le nombre d'ondes au lieu de le diminuer.* On peut le vérifier par un calcul direct qui fournit en même temps les valeurs séparatrices de $\delta$. Soit

$$\mathrm{T}_x = \begin{vmatrix} \mathrm{A}_x & \mathrm{B}_x \\ \mathrm{C}_x & \mathrm{D}_x \end{vmatrix} \qquad (\text{resp. } \mathrm{T}_z)$$

la matrice de transfert entre la fin d'une collision et le début de la collision suivante; soit $\sigma$ la longueur de collision, posons $\Omega_x^2 = \xi\delta$ et $\Omega_x\sigma = \theta_x$; le cos $\mu_x$ relatif au demi-tour, collision comprise, est donné par

$$2\cos\mu_x = (\mathrm{A}_x + \mathrm{D}_x)\cos\theta_x + \left(\frac{\mathrm{C}_x\sigma}{\theta_x} - \frac{\mathrm{B}_x}{\sigma}\theta_x\right)\sin\theta_x.$$

L'étude du second membre montre que, quelle que soit la matrice $T_x$, $\cos \mu_x$ repasse indéfiniment par les valeurs $\pm 1$ lorsque $\delta$ croît, définissant bien une suite alternée d'intervalles de stabilité et d'instabilité. En raison du très fort aplatissement du faisceau ($a/b = \zeta/\xi \sim 100$) *les valeurs séparatrices verticales se succèdent plus rapidement que les horizontales*. Pour les basses valeurs de $\theta$ (disons $\theta < \pi$) on peut, en jouant sur les coefficients de $T_x$ et $T_z$, profiter de cette circonstance pour faire recouvrir par le premier intervalle stable de $\delta_x$ les deux premiers de $\delta_z$, en multipliant ainsi la densité limite du faisceau par un facteur de l'ordre de 50. Pour les plus grandes valeurs de $\theta$ (c'est-à-dire de $\delta$), les intervalles de stabilité, aussi bien horizontaux que verticaux, encadrent pratiquement les valeurs $\theta = k\pi$ [pour $\theta = k\pi$, $2\cos\mu = \pm(A + D) \neq + 2\cos\mu_0$], donc les valeurs $k^2\pi^2/\sigma^2\xi$ pour $\delta_x$, $k^2\pi^2/\sigma^2\zeta$ pour $\delta_z$; les largeurs de ces plages sont approximativement $8/B_x\sigma\xi$ (de l'ordre de $10^{13}/\text{cm}^3$) et $8B_z/\sigma\zeta$ ($\sim 10^{11}/\text{cm}^3$), donc *indépendantes du numéro d'ordre* $k$ : on peut utiliser ce fait pour recouvrir une plage de stabilité verticale voulue par une plage de stabilité horizontale convenable, le recouvrement devant se maintenir même en cas d'éventuelles fluctuations du rapport $\xi/\zeta = b/a$.

La stabilité du mouvement, quand on ne tient compte que des termes d'attraction qui existent pendant les collisions, ne connaît donc pas théoriquement de limite de densité; mais il est clair que, si l'on introduit à nouveau dans les équations (H') et (V') les termes dus à l'influence de la charge d'espace de chaque faisceau sur lui-même, comme dans le cas déjà vu du synchrotron, on va obtenir un effet déstabilisant qui compensera en partie l'effet des collisions; le diagramme de stabilité devient alors un diagramme plan à deux densités, qui demande une étude séparée.

Le franchissement des plages d'instabilité par injections successives paraît possible puisque, dans ces plages, les collisions cessent sans que les faisceaux se perdent (« halo » de Amman et Ritson).

L'étude précédente n'est pas applicable directement au cas des collisions obliques : les effets non linéaires qui se font sentir juste avant et après la collision sont suffisamment importants pour que les données quantitatives soient fortement modifiées; il est probable toutefois que l'allure qualitative des phénomènes demeure et qu'on retrouvera des plages de stabilité multiples.

Pour en revenir au cas des collisions frontales, celui des collisions électrons-électrons est nettement plus défavorable : les termes de collision deviennent répulsifs comme les termes internes et l'on se trouve placé, comme pour le synchrotron, dans l'obligation d'avoir des nombres d'ondes dans le vide élevés pour profiter des plages de stabilité multiples.

On retrouve enfin cette même multiplicité, soit lorsqu'on fait intervenir les effets d'image, électrique ou magnétique, dus aux parois de la chambre ou aux aimants, soit lorsqu'on examine l'influence de la charge des ions

du vide résiduel. Dans les deux cas, ces effets ajoutent aux équations du mouvement des termes en $\delta$ de même forme que ceux des équations (H) et (V) ou (H′) et (V′) (toujours sous les mêmes hypothèses simplificatrices telles que l'uniformité de la densité), et l'on aboutit aux mêmes conclusions.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2305.

*(Laboratoire Joliot-Curie de Physique Nucléaire, Orsay.)*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les énergies propres des états quantifiés du rotateur relativiste.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre de la théorie du rotateur relativiste, on écrit un hamiltonien d'interaction invariant sous le groupe « interne » qui est à la base de la théorie. Cet hamiltonien fournit l'ensemble des interactions fortes observées entre les particules élémentaires, et d'autres, mettant en jeu de nouvelles particules présumées instables. Un calcul classique d'énergies propres effectué sur cet hamiltonien fournit, entre les masses des quatre baryons connus, une relation que l'expérience vérifie exactement.

On sait que, partant d'un modèle précis de rotateur relativiste [1], une équipe de chercheurs est parvenue à classer les états quantifiés stables de ce rotateur suivant les représentations irréductibles d'un groupe « interne » : $SO_3^+ \times SO_3^- \times SO'_3$ qui généralise et « concrétise » le groupe phénoménologique du spin isobarique [2]. Chacun des deux groupes de rotation tridimensionnelle complexe $SO_3^\pm$ correspond à un « spin interne » : $SO_3^+$ à l'*isospin* (spin isobarique ordinaire), $SO_3^-$ au « *curiospin* » (étrangeté). Les fonctions propres $| l^+ l^- l'; m^+ m^- m' \rangle$ des générateurs des trois sous-groupes sont identifiées aux particules élémentaires non leptoniques ($m^+$ = spin isobarique, $m^-$ = demi-étrangeté, $m'$ = demi-nombre baryonique) [3]. Elles encadrent, dans un espace de Hilbert généralisé, des sous-espaces qui se transforment suivant les représentations irréductibles $D(l^+ l^-)$ du groupe $SO_3^+ \times SO_3^-$, soit :

Dans $D(0, 0)$, un nouveau boson $\rho$;

Dans $D(1/2, 0)$, le doublet $N = (n, p)$;

Dans $D(0, 1/2)$ le singulet $\Lambda$ et un nouveau baryon instable, $V$;

Dans $D(1, 0)$ le triplet $\pi$;

Dans $D(0, 1)$ trois nouveaux bosons étranges $\omega^+$, $\omega^0$, $\omega^-$;

Dans $D(1/2, 1/2)$ les deux doublets $(k^+, k^0)$ et $(\bar{k}^0, k^-)$;

Dans $D(1/2, 1)$ le doublet $\Xi = (\Xi^0, \Xi^-)$ et deux doublets instables $X = (x^{++}, x^+)$ et $N^* = (p^*, n^*)$;

Dans $D(1, 1/2)$ le triplet $\Sigma = (\Sigma^+, \Sigma^0, \Sigma^-)$ et un triplet instable $Y = (y^{++}, y^+, y^0)$.

Dans ces divers sous-espaces, on peut grouper les états propres suivant des « *vecteurs d'interaction* » [4] possédant une « isovariance » et une « curiovariance » déterminées. (Les spineurs sont désignés par les signes $^+$ pour les isospineurs, et $^-$ pour les curiospineurs, les vecteurs par des indices $k$ non pointés pour les isovecteurs, pointés pour les curiovecteurs). On a :

Dans $D(1/2, 0)$, un isospineur contragrédient $N^+ = \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix}$ et un isospineur cogrédient $\overline{N}^+ = (\bar{p}, \bar{n})$;

Dans D (1, 1/2), un curiospineur contragrédient $L^- = \begin{pmatrix} V \\ \Lambda \end{pmatrix}$ et un curiospineur cogrédient $\overline{L}^- = (\overline{V}, \overline{\Lambda})$;

Dans D (0, 0), outre le scalaire $\rho$, deux combinaisons scalaires $\overline{N}^+ N^+$ et $\overline{L}^- L^-$;

Dans D (1, 0), outre l'isovecteur $\pi_k$ :

$$\pi_1 = \frac{\pi^+ + \pi^-}{\sqrt{2}}, \qquad \pi_2 = \frac{\pi^+ - \pi^-}{\sqrt{2}\, i}, \qquad \pi_3 = \pi^0,$$

l'isovecteur $\overline{N}^+ \tau_k N^+$;

Dans D (0, 1), outre le curiovecteur $\omega_k$ :

$$\omega_1 = \frac{\omega^+ + \omega^-}{\sqrt{2}}, \qquad \omega_2 = \frac{\omega^+ - \omega^-}{\sqrt{2}\, i}, \qquad \omega_3 = \omega^0,$$

le curiovecteur $\overline{L}^- \tau_k L^-$ ($\tau_k$ et $\tau_k$, matrices de Pauli opérant respectivement dans l'espace d'isospin et dans l'espace de curiospin);

Dans D (1/2, 1/2), on forme une matrice

$$K = \begin{pmatrix} -\overline{k}^0 & k^+ \\ k^- & k^0 \end{pmatrix}$$

qui est un isospineur contragrédient comme $N^+$ et un curiospineur cogrédient comme $\overline{L}^-$;

Dans D (1/2, 1), on forme un isospineur-curiovecteur $X_k^+$ :

$$X_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} x^{++} + \Xi^0 \\ x^{+} + \Xi^- \end{pmatrix}, \qquad X_2^+ = \frac{1}{\sqrt{2}\, i} \begin{pmatrix} x^{++} - \Xi^0 \\ x^{+} - \Xi^- \end{pmatrix}, \qquad X_3^+ = \begin{pmatrix} p^* \\ n^* \end{pmatrix}$$

et son cogrédient $\overline{X}_k^+$ formé avec les antiparticules;

Dans D (1, 1/2), on forme un isovecteur-curiospineur $S_k^-$ :

$$S_1^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} y^{++} + y^0 \\ \Sigma^+ + \Sigma^- \end{pmatrix}, \qquad S_2^- = \frac{1}{\sqrt{2}\, i} \begin{pmatrix} y^{++} - y^0 \\ \Sigma^+ - \Sigma^- \end{pmatrix}, \qquad S_3^- = \begin{pmatrix} y^+ \\ \Sigma^0 \end{pmatrix}$$

et son cogrédient $\overline{S}_k^-$ formé avec les antiparticules.

Avec ces vecteurs d'interaction, on peut former diverses combinaisons iso-curio-scalaires qui, affectées de constantes de couplage caractéristiques, constitueront l'*hamiltonien d'interaction forte* généralisant l'expression ordinaire (5). Nous supposerons : l'égalité des constantes $g_\rho$; l'égalité des constantes $g_\pi$ (symétrie « globale »); l'égalité des constantes $g_\omega$; l'égalité des constantes $g_k$ (symétrie « cosmique »). On obtient alors l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = {} & g_\rho \left( \overline{N}^+ N^+ + \overline{L}^- L^- + \overline{X}_k^+ X_k^+ + \overline{S}_k^- S_k^- \right) \\ & + g_\pi \left[ \left( \overline{N}^+ \tau_k N^+ + \overline{S}_k^- L^- + \overline{X}_j^+ \tau_k X_j^+ + i \varepsilon_{ijk} \overline{S}_i^- S_j^- \right) \pi_k + \text{h. c.} \right] \\ & + g_\omega \left[ \left( \overline{L}^- \tau_k L^- + \overline{X}_k^+ N^+ + \overline{S}_j^- \tau_k S_j^- + i \varepsilon_{ijk} \overline{X}_i^+ X_j^+ \right) \omega_k + \text{h. c.} \right] \\ & + g_k \left[ \left( \overline{N}^+ K L^- + \overline{X}_j^+ K \tau_j L^- + \overline{N}^+ \tau_j K S_j^- + \overline{X}_i^+ \tau_j K \tau_i S_j^- \right) + \text{h. c.} \right]. \end{aligned}$$

On peut alors exprimer les *énergies propres* résultant de toutes les interactions fortes, en employant une méthode classique ([6]). Donnons les résultats pour les « anciennes » particules,

$$\begin{aligned}
\Delta M_N &= g_\pi^2 . 3F_\pi(NN) + g_\omega^2[F_\omega(NX) + F_\omega(N\Xi) + F_\omega(NN^*)] \\
&\quad + g_k^2[F_k(NV) + 3F_k(NY) + 4F_k(N\Lambda)] + g_\rho^2 F_\rho(NN), \\
\Delta M_\Lambda &= g_\pi^2 . 3F_\pi(\Lambda\Sigma) + g_\omega^2[F_\omega(\Lambda\Lambda) + 2F_\omega(V\Lambda)] \\
&\quad + g_k^2[2F_k(\Lambda N) + 4F_k(\Lambda\Xi) + 2F_k(\Lambda N^*)] + g_\rho^2 F_\rho(\Lambda\Lambda), \\
\Delta M_\Sigma &= g_\pi^2[F_\pi(\Sigma\Lambda) + 2F_\pi(\Sigma\Sigma)] + g_\omega^2[2F_\omega(\Sigma Y) + F_\omega(\Sigma\Sigma)] \\
&\quad + g_k^2[2F_k(\Sigma N) + 4F_k(\Sigma\Xi) + 2F_k(\Sigma N^*)] + g_\rho^2 F_\rho(\Sigma\Sigma), \\
\Delta M_\Xi &= g_\pi^2 . 3F_\pi(\Xi\Xi) + g_\omega^2[F_\omega(\Xi N) + F_\rho(\Xi\Xi) + F_\omega(\Xi N^*)] \\
&\quad + g_k^2[2F_k(\Xi\Lambda) + 6F_k(\Xi\Sigma)] + g_\rho^2 F_\rho(\Xi\Xi).
\end{aligned}$$

On sait que pour un boson $b$ donné, la valeur de la fonction $F_b(B_1 B_2)$ ne dépend que de la *parité relative* des deux baryons $B_1$ $B_2$, soit deux valeurs : $F_b^+ < 0$ pour une même parité, et $F_b^- > 0$ pour des parités opposées ([7]). Outre les parités + pour N, Λ, Σ généralement admises, nous postulerons les parités + pour V et X, — pour Ξ, Y et N*. Il vient alors :

$$\begin{aligned}
\Delta M_N &= g_\rho^2 F_\rho^+ + 3g_\pi^2 F_\pi^- + g_\omega^2(F_\omega^+ + 2F_\omega^-) + g_k^2(5F_k^+ + 3F_k^-), \\
\Delta M_\Lambda &= g_\rho^2 F_\rho^+ + 3g_\pi^2 F_\pi^+ + 3g_\omega^2 F_\omega^+ + 2g_k^2(F_k^+ + 3F_k^-), \\
\Delta M_\Sigma &= g_\rho^2 F_\rho^+ + 3g_\pi^2 F_\pi^+ + g_\omega^2(F_\omega^+ + 2F_\omega^-) + 2g_k^2(F_k^+ + 3F_k^-), \\
\Delta M_\Xi &= g_\rho^2 F_\rho^+ + 3g_\pi^2 F_\pi^+ + g_\omega^2(2F_\omega^+ + F_\omega^-) + 8g_k^2 F_k^-.
\end{aligned}$$

On a, par soustraction,

$$\begin{aligned}
M_\Lambda - M_N &= -2g_\omega^2(F_\omega^- - F_\omega^+) + 3g_k^2(F_k^- - F_k^+), \\
M_\Sigma - M_N &= 3g_k^2(F_k^- - F_k^+), \\
M_\Xi - M_N &= -g_\omega^2(F_\omega^- - F_\omega^+) + 5g_k^2(F_k^- - F_k^+).
\end{aligned}$$

D'où l'on tire, par élimination, la relation

$$\boxed{6M_\Xi + 4M_N = 7M_\Sigma + 3M_\Lambda.}$$

Cette relation est vérifiée par les masses expérimentales à moins de 4/1000, c'est-à-dire avec toute la précision de la définition des masses des multiplets isobariques considérés comme dégénérés. Cette relation constitue la première confirmation quantitative de la théorie du rotateur relativiste.

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) BOHM, HILLION, TAKABAYASI et VIGIER, *Prog. Theor. Phys.*, 23, 1960, p. 496; HALBWACHS, SOURIAU et VIGIER, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 293.
([2]) DE BROGLIE, BOHM, HALBWACHS, HILLION, TAKABAYASI et VIGIÉR, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 438.
([3]) KATAYAMA, VIGIER et YUKAWA, *Prog. Theor. Phys.* (sous presse).
([4]) DE BROGLIE, HALBWACHS, HILLION, TAKABAYASI et VIGIER, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 451.
([5]) DESPAGNAT et PRENTKI, *Nucl. Phys.*, 1, 1956, p. 33.
([6]) SOLOMON, *Nucl. Phys.*, 26, 1961, p. 452.
([7]) KATSUMORI, *Prog. Theor. Phys.*, 19, 1958, p. 342.

PHYSIQUE DES EXPLOSIFS. — *Initiation thermique des explosifs au moyen d'éclairs lumineux. Étude théorique.* Note de Mme **Raymonde Blanchard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Sous l'action d'un rayonnement lumineux intense, certains explosifs suffisamment sensibles explosent [(1), (2), (3)]. Les résultats expérimentaux de Bowden et de Eggert mettent en évidence une énergie critique d'initiation qui dépend de l'explosif, de sa température initiale $T_0$, de la durée $\tau$ de l'éclair et, moins nettement, du coefficient d'absorption $\alpha$ pour la lumière utilisée.

Nous avons tenté d'aborder théoriquement le phénomène en supposant l'initiation de nature thermique, l'énergie lumineuse étant intégralement transformée en chaleur par absorption. Nous ignorons, par conséquent, un processus photochimique également possible, au moins partiellement (3). Lorsque la température est suffisamment élevée, la réaction chimique prend un régime brutal que nous assimilerons à l'explosion.

Dans nos calculs, nous faisons l'hypothèse d'un faisceau cylindrique d'intensité uniforme $E_0$ atteignant normalement la surface de l'explosif qui présente un coefficient d'absorption $\alpha$ unique, c'est-à-dire d'un rayonnement monochromatique pénétrant dans une substance homogène. Le problème est monodimensionnel et, dans ces conditions, la température T est donnée à l'instant $t$ et à la distance $z$ de la surface de l'explosif par les équations

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} C\rho\frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho\frac{\partial Q}{\partial t} + \alpha E_0 e^{-\alpha z},\\ \frac{\partial Q}{\partial t} &= Q_R A\left(1 - \frac{Q}{Q_R}\right)e^{-\frac{E_a}{RT}},\end{aligned}\right.$$

avec C, chaleur spécifique; $\rho$, masse spécifique; $\lambda$, conductibilité thermique; $Q_R$, chaleur de réaction; Q, chaleur libérée par la réaction au temps $t$; $E_a$, énergie d'activation; A, facteur de fréquence.

La loi de réaction est supposée du type Arrhénius et l'on doit, en outre, tenir compte de la condition aux limites suivante :

$$\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{z=0} = h[T_{0,t} - T_0] \qquad \text{pour} \quad t \geqq 0$$

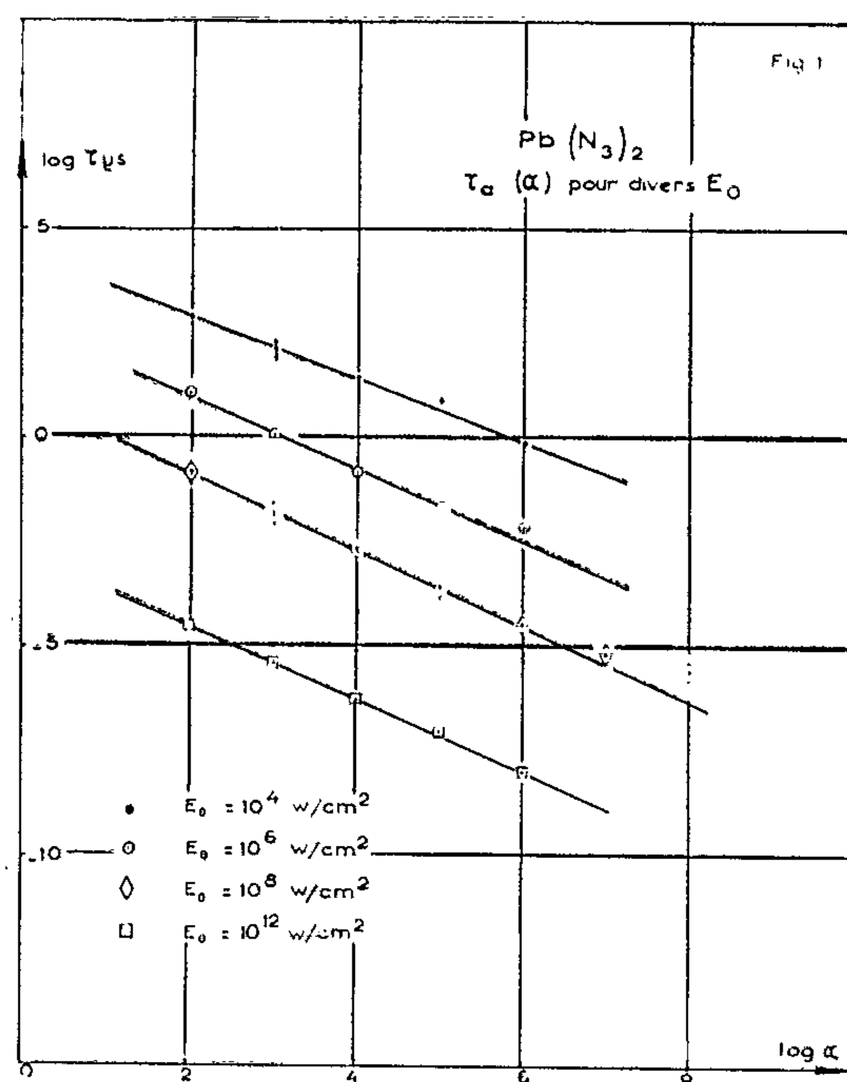
qui tient compte d'une déperdition de chaleur en surface par rayonnement essentiellement. Les caractéristiques thermochimiques de la substance ont d'abord été supposées constantes. Toutefois, on a éventuellement tenu compte d'une discontinuité dans la valeur de $E_a$ suivant la température. Dans une étude ultérieure, il sera tenu compte de la variation de C avec la température, variation importante dans le cas de l'hexogène, par exemple.

L'intensité lumineuse $E_0$ a été admise, ou bien constante au cours du temps, ou bien variable comme dans un éclair lumineux et ses variations ont été supposées représentées mathématiquement par les deux fonctions successives,

$$0 < t < t_m, \qquad E = E_m\left[-\left(\frac{t}{t_m}\right)^3 + \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 + \frac{t}{t_m}\right],$$

$$t > t_m, \qquad E = \text{Cte}.$$

Les équations générales (1) ont été intégrées par une méthode aux différences, sur calculateur Bull Gamma 60.




Résultats concernant l'azoture de plomb $Pb(N_3)_2$ avec $E_0$ constant. — Pour des intensités $E_0$ inférieures à $10^{10}$ W/cm², l'inflammation brutale permet de définir un délai d'amorçage $\tau_a$ qui dépend de $\alpha$ et de $E_0$ (*fig.* 1). Il est remarquable que l'énergie utile $\mathcal{E} = E_0\,\tau_a$ dépend peu de $\tau_a$ et seulement de $\alpha$, lequel intervient à une puissance de l'ordre de 0,8 quel que soit $E_0$.

TABLEAU I.

*Énergie utile* $\mathcal{E} = E_0\tau_a$ (J/cm²).

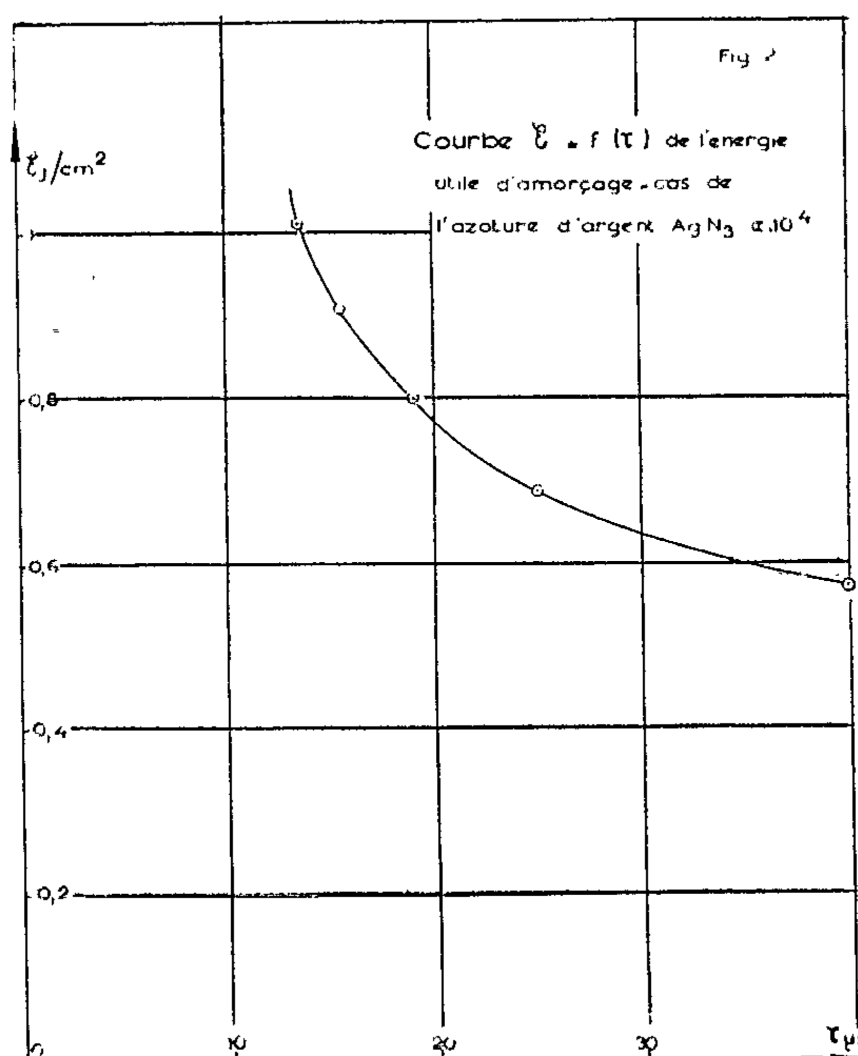
| $E_0$. | α: $10^2$. | $10^3$. | $10^4$. | $10^5$. | $10^6$. |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^4$ | 8 | 1,2 | 0,28 | 0,08 | $8.10^{-3}$ |
| $10^6$ | 10 | 1,2 | 0,16 | 0,02 | $8.10^{-3}$ |
| $10^8$ | 15 | 1,7 | 0,21 | 0,03 | $4.10^{-3}$ |

($E_0$ en W/cm², $\alpha$ en cm⁻¹.)

*Épaisseur atteinte.* — L'échauffement avant l'explosion ne concerne qu'une mince couche superficielle, indépendante semble-t-il de $E_0$ et qui est de l'ordre de $z_0 = 5/\alpha$, soit de quelques microns pour $\alpha = 10^4$, ce qui confirme les valeurs expérimentales signalées dans la référence ([1]).

*Cas des fortes intensités.* — Pour $E_0 > 10^{10}$ W/cm², intensité qu'on peut attendre d'un laser, l'échauffement lumineux est jusqu'au bout plus rapide que l'échauffement dû à la réaction chimique, les phénomènes de conductibilité devenant négligeables et le calcul montre que la solution obtenue vérifie l'équation

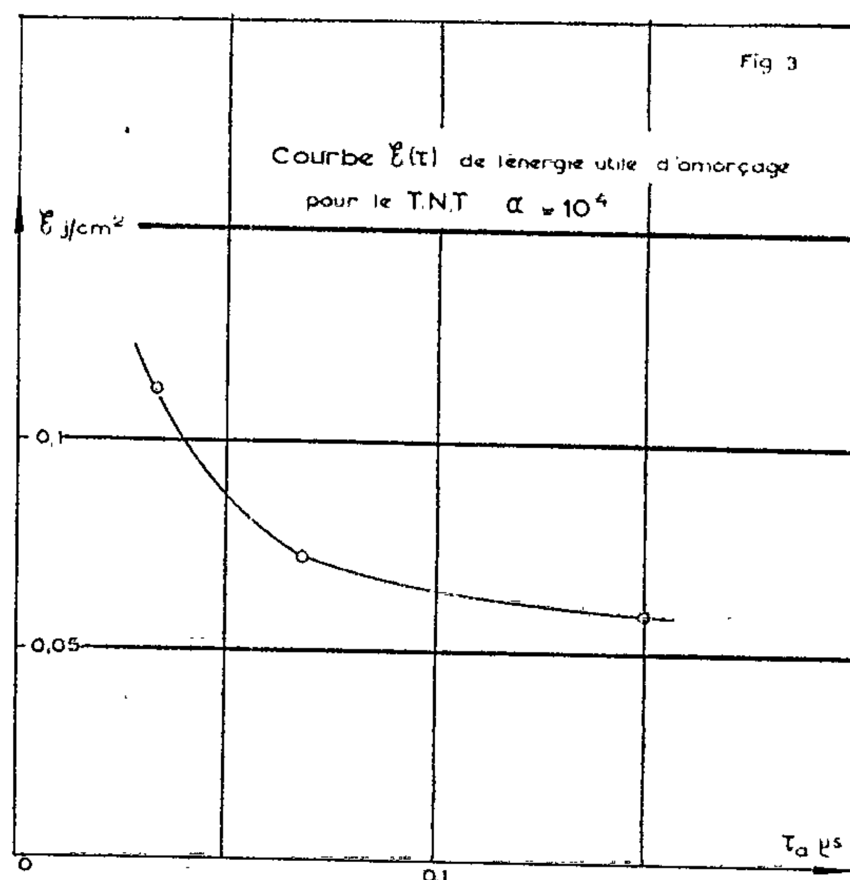
$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha E_0 e^{-\alpha z}.$$




Dans ce cas alors, les délais calculés ($10^{-13}$ s) sont difficilement réalisables expérimentalement de façon instantanée et, pour une confrontation entre l'expérience et le calcul, il est indispensable de supposer un éclair variable dont le temps de montée est de beaucoup supérieur au délai calculé, ce qui nous a conduit à l'étude complémentaire suivante.

Résultats concernant l'azoture d'argent $AgN_3$ avec éclair variable. — Pour une durée totale fixe de l'éclair utilisé, l'énergie utile $\mathcal{E} = \int_0^{\tau_a} E\, dt$ est une fonction décroissante de $\tau_a$ quand on fait varier $E_m$, et tend vers une limite qui serait de 0,5 J pour $\alpha = 10^4$, avec un éclair de 60 µs (*fig.* 2). La valeur expérimentale de 0,3 J correspondrait d'après nos calculs à $\alpha = 10^5$.

AUTRES EXPLOSIFS. — Comme pour ces explosifs les données fournies par les auteurs pour $E_a$ et A sont nettement divergentes, nous nous proposons d'entreprendre une étude systématique de leur influence.




CONCLUSION. — Ces calculs préliminaires fournissent des ordres de grandeur en accord avec l'expérience en ce qui concerne les délais et les énergies critiques d'amorçage. Il reste à prendre en considération la variation de la chaleur spécifique avec la température, à faire intervenir le phénomène de fusion expérimentalement décisif, dans le cas de la nitropenthrite par exemple. Enfin des expériences en lumière monochromatique sont souhaitables car le coefficient d'absorption reste très indéterminé dans les expériences actuelles.

(*) Séance du 11 mars 1963.

[1] BOWDEN et YOFFE, *Fast Reactions in Solids*, London, 1958.

[2] J. BERCHTOLD, *Proceedings of the Royal Photographic Society of Great Britain*, London, 1953; published 1955, p. 250.

[3] J. BERCHTOLD et J. EGGERT, *Naturwiss.*, 40, 1953, p. 55.

ÉLECTRICITÉ. — *Décharge d'un condensateur non linéaire.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Hoffmann, Jean Bajon** et **Ahmed Marrekchi**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs analysent la décharge d'un condensateur non linéaire dans une résistance non linéaire. De cette étude, ils en déduisent les variations de la constante de temps de décharge en fonction de la différence de potentiel.

La décroissance, en fonction du temps, de la d. d. p. V entre les armatures d'un condensateur se déchargeant dans une résistance est solution de l'équation différentielle

$$V + RC\frac{dV}{dt} = 0, \tag{1}$$

avec R, résistance de décharge; C, capacité dynamique du condensateur.

— si R et C sont des constantes, l'intégration donne

$$\text{Log}\frac{V}{V_0} = -\frac{t}{\tau}, \tag{2}$$

avec $\tau = RC$, constante de temps de décharge.

— Si le condensateur est du type non linéaire, sa capacité dynamique est une fonction de la d. d. p. V. De même, si la résistance de décharge ne suit pas la loi d'Ohm, R varie avec V.

La constante de temps $\tau = R(V) \times C(V)$ est fonction de V et varie au cours de la décharge, Log $V/V_0$ ne décroît donc plus linéairement avec le temps. On peut calculer la pente de la tangente en un point de la courbe Log $V/V_0 = f(t)$, car

$$\frac{d}{dt}\left(\text{Log}\frac{V}{V_0}\right) = \frac{1}{V}\frac{dV}{dt},$$

soit, d'après (1)

$$\frac{d}{dt}\left(\text{Log}\frac{V}{V_0}\right) = -\frac{1}{\tau(V)}. \tag{3}$$

La connaissance expérimentale de $\tau(V)$ permet donc de tracer Log $V/V_0 = f(t)$ par la méthode des isoclines par exemple.

Inversement, l'enregistrement expérimental d'une décharge non linéaire permet la détermination de la variation de la constante de temps $\tau$ avec la tension, par la mesure de la pente de la tangente en divers points de la courbe Log $V/V_0 = f(t)$.

La courbe 1 de la figure 1 est relative à une diode au silicium bloquée, initialement chargée sous une d. d. p. de 1 V et se déchargeant sur sa propre résistance inverse. Cette décharge a été relevée à l'aide d'un électromètre enregistreur.

L'application de la méthode exposée ci-dessus a permis la détermination d'un certain nombre de points de la variation $\tau$ (V); ils sont reportés sur la figure 2.

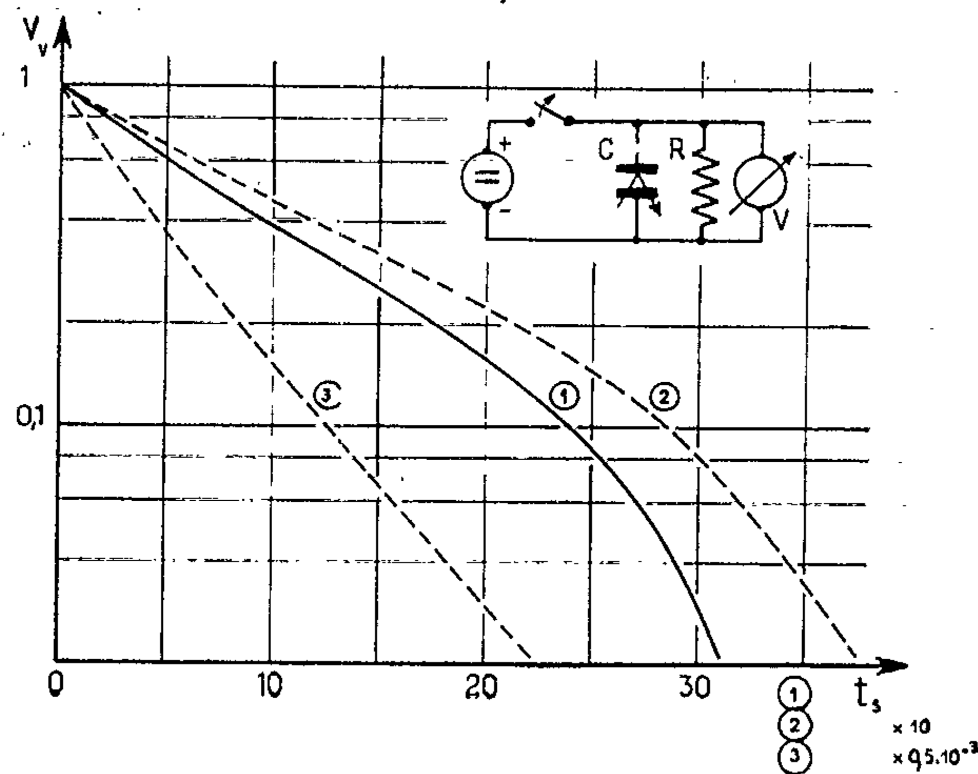



Fig. 1.

Indépendamment, on a déterminé expérimentalement : C (V) à l'aide d'un pont de Sauty alimenté sous polarisation variable, et R (V) par une méthode électrométrique de mesure de résistances de valeur élevée.

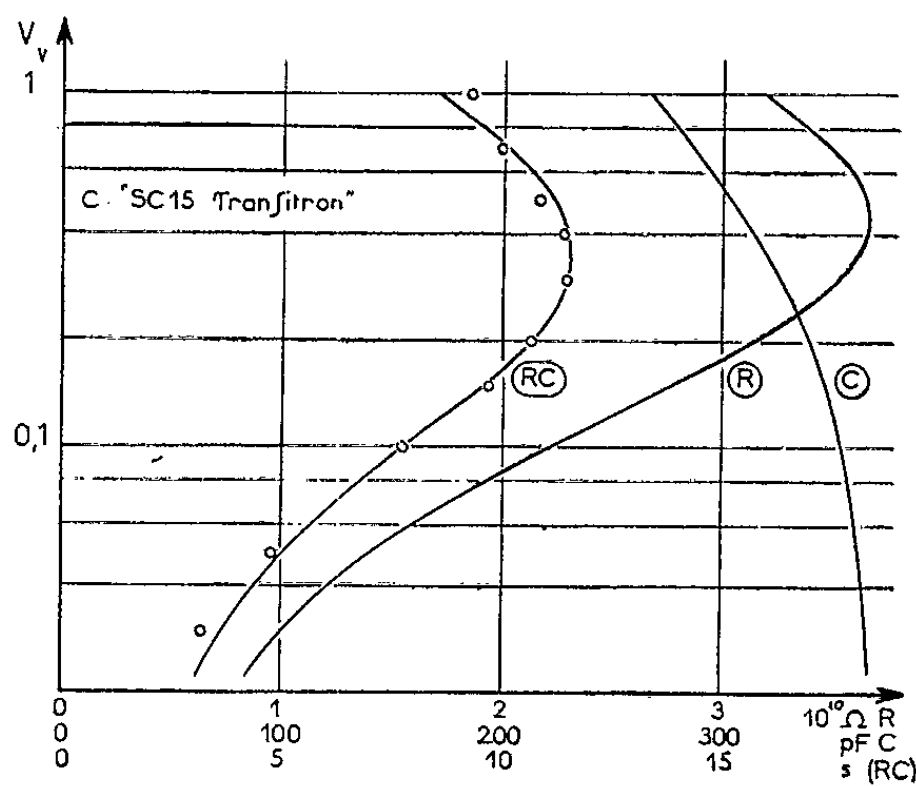



Fig. 2.

Les variations reproduites sur la figure 2, ont permis de construire la courbe $\tau(V) = R(V) \times C(V)$ et de vérifier que la méthode proposée donne des résultats satisfaisants.

La courbe 2 de la figure 1 représente la décharge d'un ensemble formé par la diode précédente en parallèle sur un condensateur parfait de 3 nF. On peut admettre, dans ce cas, que la capacité globale est pratiquement

indépendante de la tension, et que la constante de temps ne dépend donc plus que des variations de la résistance inverse avec la tension.

La courbe 3 est relative à la décharge de cette même diode shuntée par une résistance de 1 MΩ. La résistance inverse ne jouant plus pratiquement aucun rôle, la constante de temps de décharge ne dépend plus que de la seule variation de la capacité dynamique avec la tension.

L'étude de la décharge dans les deux conditions précédentes permet donc une détermination séparée de R (V) et de C (V).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Préparation et propriétés des monocristaux de grenats de fer et d'yttrium contenant de l'indium.* Note (*) de MM. **Helmy Makram** et **Ramanathan Krishnan**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une publication précédente [1], nous avons donné quelques propriétés de monocristaux de grenat de fer et d'yttrium.

Nous avons étendu le mode de préparation à des grenats de fer et d'yttrium contenant de l'indium et satisfaisant à la formule moléculaire : $Y_3\,In_x\,Fe_{(5-x)}\,O_{12}$.

Gilleo et Geller [[2], [4]] ont déjà effectué ces substitutions dans des matériaux polycristallins, et ont indiqué que la valeur maximale de $x$, pour l'obtention d'une phase unique, était de l'ordre de 0,5. Nous nous sommes limités à cette valeur.

Les ions indium $In^{3+}$ remplacent les ions $Fe^{3+}$ dans les sites octaédriques. Les propriétés magnétiques en sont affectées. Le moment magnétique augmente et le point de Curie baisse, en fonction de la teneur croissante en indium.

Les monocristaux ont été préparés par la méthode de fondant (un mélange de PbO et $PbF_2$ dans le rapport de 3/4 exprimé en proportions moléculaires). Ce mélange de fondants représente 70 % en molécules du mélange total.

Les oxydes sont mis en fusion à une température comprise entre 1 220 et 1 250°C; cette température est maintenue pendant 3 h, puis le refroidissement est effectué à raison de 3-4°/h. Le rendement est de l'ordre de 30 %. Les cristaux obtenus ont des dimensions atteignant 10 mm avec des faces très bien développées.

La quantité d'oxyde d'indium substituée à l'oxyde de fer dans les monocristaux a été déterminée par fluorescence X.

Nous avons effectué les mesures de résonance ferrimagnétique sur des échantillons de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 0,3 et 0,5 mm.

La forme sphérique a été obtenue par rotation des échantillons sous l'effet d'un jet d'air comprimé, puis le polissage a été terminé manuellement.

Les valeurs de $g$ (rapport gyromagnétique), $K_1/M$ et $\Delta H$ (largeur de la raie de résonance ferrimagnétique), ont été déterminées à la fréquence de 9 080 MHz, à la température ambiante.

Il est intéressant de souligner que les différentes sphères provenant d'une même préparation possèdent des propriétés similaires. Pour une préparation déterminée, les compositions des différents monocristaux sont donc sensiblement identiques. Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

TABLEAU I.

| Mol ($x$). | Champ de résonance (Oe). [111]. | [100]. | ΔH (Oe). | $-\frac{K_1}{M}$ (Oe). | $g$. | Point de Curie (T°K) observé. | calculé. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 ............ | 3180 | 3320 | 4 | 42 | 2,01 | 550 | – |
| 0,14 ......... | 3194 | 3298 | 4 | 31 | 2,00 | 525 | 526 |
| 0,30 ......... | 3214 | 3278 | 4-5 | 19 | 2,00 | 492 | 497 |
| 0,38 ......... | 3220 | 3272 | 4-5 | 16 | 2,00 | 487 | 482 |
| 0,50 ......... | 3220 | 3268 | 4-5 | 14 | 2,00 | – | – |

La figure 1 montre la variation du champ de résonance dans les deux directions cristallographiques [111] et [100], en fonction de la proportion d'indium. La variation de $-(K_1/M)$ est donnée dans la figure 2.

La figure 3 représente la variation du point de Curie.

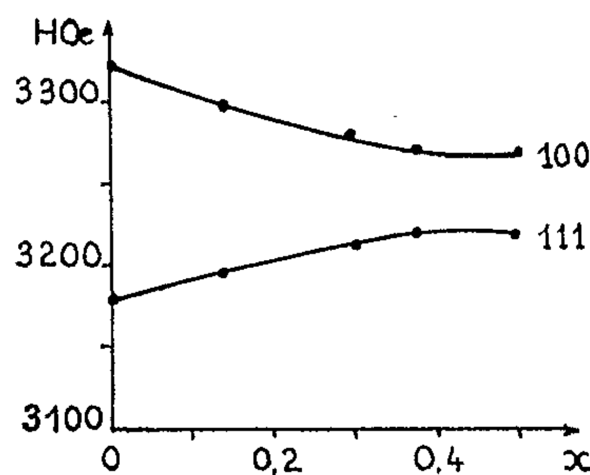



Fig. 1.

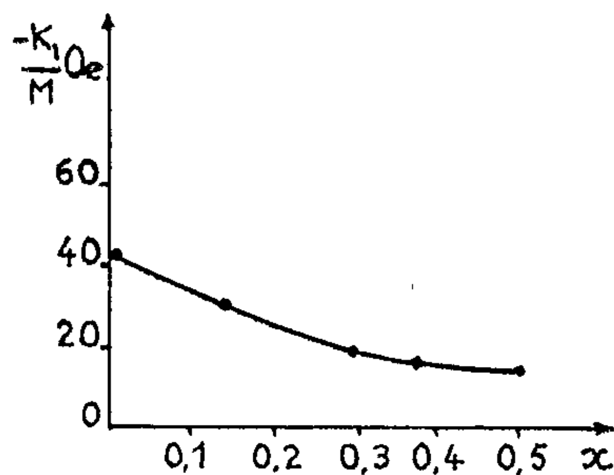



Fig. 2.

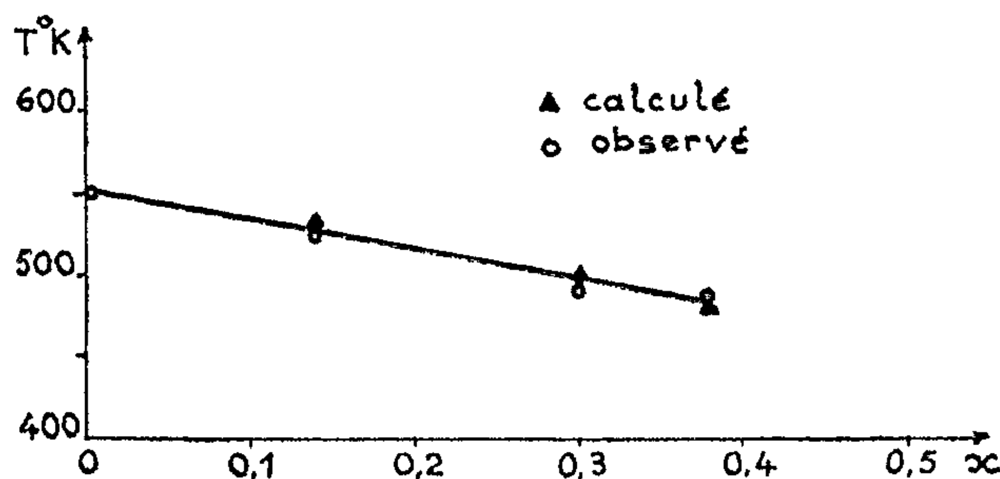



Fig. 3.

Il apparaît que le champ de résonance augmente dans la direction [111], mais sa variation est très faible à partir de $x = 0{,}3$. Sur l'axe [100] le phénomène est inverse.

La valeur de $K_1/M$ [3] diminue avec la quantité d'indium, ce qui est justifié par le déficit des ions $Fe^{3+}$. Le facteur $g$ reste pratiquement constant, ce qu'on pouvait d'ailleurs prévoir, les ions magnétiques restant les mêmes. Le point de Curie diminue avec l'addition de l'indium. Les valeurs expérimentales sont en accord avec celles données par Gilleo et Geller [4]. Enfin, la largeur de la raie de résonance n'a subi aucune augmentation sensible.

(*) Séance du 11 mars 1963.

[1] H. MAKRAM, R. KRISHNAN et A. J. BERTEAUD, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 581.

[2] S. GELLER, *J. Appl. Phys.*, suppl. 31, n° 5, 1960, p. 30 S-37 S.

[3] Déterminée d'après la valeur du champ de résonance.

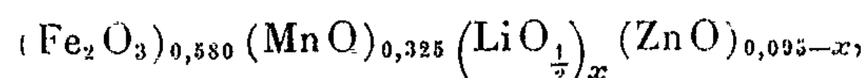
[4] M. A. GILLEO et S. GELLER, *Phys. Rev.*, 110, n° 73, 1958.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Effet d'addition de lithium sur la désaccommodation de ferrites de* Mn-Zn. Note (*) de M. **André Marais** et M$^{lle}$ **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

Le phénomène de désaccommodation à la température ordinaire, mis en évidence dans des ferrites de nickel et des ferrites de manganèse avec ou sans zinc [(1), (2), (3)], a été attribué à la diffusion d'ions $Fe^{2+}$ par l'intermédiaire des lacunes. Le but de cette étude est de dissocier les deux facteurs agissant sur la désaccommodation : teneur en $Fe^{2+}$, concentration en lacunes. Dans un ferrite, ces deux quantités dépendant l'une de l'autre, varient souvent simultanément.

Dans un ferrite de Mn-Zn, nous avons substitué du lithium au zinc. Les compositions initiales sont les suivantes :



$$(Fe_2O_3)_{0,580}(MnO)_{0,325}\left(LiO_{\frac{1}{2}}\right)_x(ZnO)_{0,095-x},$$

avec $x = 0,00$, 0,01, 0,03 et 0,05.

Pour chaque valeur de $x$, nous avons prévu plusieurs frittages à 1250°C pendant 4 h dans des atmosphères à différentes pressions partielles d'oxygène : 10, 5, 2,5 et 1 %, formant respectivement les séries 1, 2, 3 et 4.

Le lithium est monovalent et pour maintenir dans le ferrite l'équilibre des charges, il a tendance à induire du $Fe^{3+}$ à partir de $Fe^{2+}$ pour former un ensemble de deux ions ayant une valence moyenne de 2 (4). En conséquence, une addition de lithium doit entraîner une diminution de la teneur en $Fe^{2+}$. Par ailleurs, la concentration en lacunes $\rho$ ou le degré d'oxydation $\gamma = 4/3\rho$ ne doit pas changer de manière appréciable, puisqu'en moyenne l'introduction de lithium ne fait pas varier le rapport du nombre des ions trivalents au nombre des ions bivalents.

La connaissance du pourcentage de fer ferreux formé et le calcul du degré d'oxydation permettent de vérifier ces hypothèses et d'établir la formule finale du ferrite.

Pour doser le fer ferreux, le ferrite réduit en poudre est attaqué à chaud par l'acide phosphomolybdique en atmosphère de gaz carbonique. Les valences supérieures du molybdène réduites par le $Fe^{2+}$ sont ensuite dosées par le bichromate de potassium.

Les résultats ont été réunis dans le tableau I. Pour chaque composition et chaque atmosphère de frittage on a porté le pourcentage moléculaire du FeO formé, le pourcentage moléculaire du $Fe_2O_3$ restant et la valeur de la concentration en lacunes $\rho$. Dans chaque série la teneur en FeO diminue au fur et à mesure des additions croissantes de lithium, tandis que la valeur de $\rho$ varie faiblement et peut pratiquement être considérée comme constante.

TABLEAU I.

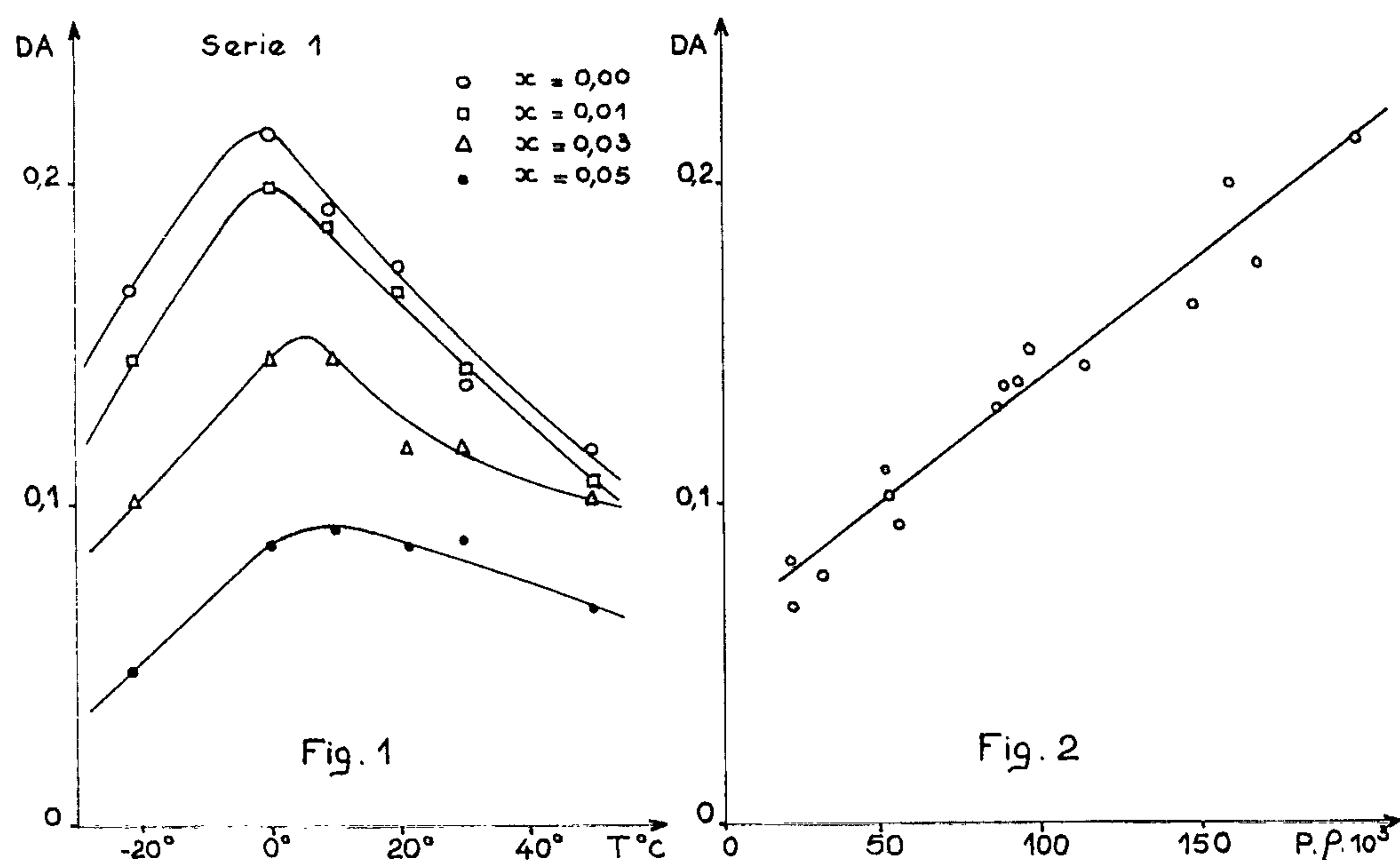
| | $x$. | Séries. 1 (10% $O_2$). | 2 (5% $O_2$). | 3 (2,5% $O_2$). | 4 (1% $O_2$). |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeO = p$ (% mol.) | 0,00 | 5,15 | 7,14 | 8,38 | 8,86 |
| | 0,01 | 3,76 | 6,51 | 7,67 | 8,51 |
| | 0,03 | 2,60 | 4,94 | 6,23 | 6,95 |
| | 0,05 | 0,00 | 3,33 | 4,56 | 4,88 |
| $Fe_2O_3$ (% mol.) | 0,00 | 53,94 | 53,35 | 51,38 | 51,00 |
| | 0,01 | 55,04 | 52,85 | 51,95 | 51,28 |
| | 0,03 | 55,94 | 54,09 | 53,07 | 52,51 |
| | 0,05 | 58,24 | 55,37 | 54,42 | 54,15 |
| $\rho = \frac{3}{4}\gamma$ | 0,00 | 0,038 | 0,023 | 0,014 | 0,010 |
| | 0,01 | 0,042 | 0,023 | 0,012 | 0,006 |
| | 0,03 | 0,037 | 0,018 | 0,008 | 0,003 |
| | 0,05 | 0,048 | 0,017 | 0,007 | 0,005 |
| $T_{max}$ (°C) | 0,00 | —1° | 4° | 5° | 3° |
| | 0,01 | 2 | 9 | 5 | 3 |
| | 0,03 | 5 | 4 | 5 | 4 |
| | 0,05 | 9 | 9 | 9 | 6 |
| $DA_{max}$ | 0,00 | 0,215 | 0,175 | 0,143 | 0,130 |
| | 0,01 | 0,201 | 0,172 | 0,138 | 0,110 |
| | 0,03 | 0,148 | 0,137 | 0,103 | 0,082 |
| | 0,05 | 0,092 | 0,093 | 0,077 | 0,067 |
| $p\rho.10^3$ | 0,00 | 197 | 166 | 113 | 86 |
| | 0,01 | 158 | 146 | 92 | 51 |
| | 0,03 | 95 | 89 | 52 | 21 |
| | 0,05 | - | 55 | 31 | 22 |

Sur chacun des échantillons, nous avons mesuré la désaccommodation de la perméabilité initiale DA en fonction de la température, de —20 à +50°C, $DA = (\mu_0 - \mu_{30})/\mu_0$ où $\mu_0$ est la valeur de la perméabilité 1 s environ après la désaimantation et $\mu_{30}$ 30 mn après. Les mesures de $\mu$ en fonction du temps ont été faites au pont de Maxwell-Wien. L'intensité du champ de mesure était de 10 mOe, la fréquence de 1 kHz.

Les spectres de DA des échantillons de la série 1 sont représentés dans la figure 1. Nous n'avons pas présenté les courbes correspondant aux échantillons des séries 2, 3 et 4, car elles sont semblables à celles de la série 1. Mais, pour chaque courbe, nous avons noté dans le tableau I la température du maximum $T_{max}$ et son intensité $DA_{max}$.

On remarque tout d'abord que le maximum de DA est décalé légèrement vers des températures plus hautes lorsque $x$ varie de 0,00 à 0,05. L'écart le plus important parmi les quatre séries est de 10°. Il est probablement dû au changement de la valeur et peut-être même du signe de la constante d'anisotropie magnétocristalline $K_1$, par suite de la diminution de la proportion de FeO [2].

Dans chaque série où $\rho$ peut être considéré comme constant, $DA_{max}$ décroît avec la diminution progressive de FeO de manière sensiblement linéaire. D'autre part, si dans le tableau I, on choisit parmi les différentes séries des échantillons ayant des pourcentages $p$ de FeO très voisins et qu'on observe les valeurs correspondantes de $DA_{max}$ et de $\rho$, on s'aperçoit




que pour $p \simeq$ Cte, $DA_{max}$ varie dans le même sens que $\rho$. Dans la figure 2, nous avons tracé la courbe de variation de $DA_{max}$ en fonction du produit $p\rho$ et nous avons obtenu une droite. Une telle dépendance tend à souligner l'égale importance des ions $Fe^{2+}$ et des lacunes dans le phénomène de relaxation étudié.

Pour conclure, l'addition de lithium dans un ferrite de Mn-Zn diminue la teneur en $Fe^{2+}$ et a une action presque nulle sur la concentration en lacunes. En conséquence, la désaccommodation à la température ordinaire est fortement réduite.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) A. MARAIS et T. MERCERON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2511.

(2) A. BRAGINSKI, A. MARAIS et T. MERCERON, *J. Phys. Soc. Jap.*, 17, B 1, 1962, p. 300-303.

(3) S. KRUPIČKA et F. VILIM, *Czech. J. Phys.*, B 11, 1961, p. 10-17.

(5) VERWEY, HAAYMAN, ROMEYN et VAN OOSTERHOUT, *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Interactions ferro et antiferromagnétiques dans les composés semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Jacques Suchet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous considérons particulièrement les composés TX, où T est un élément de transition et X un métalloïde, cristallisant dans les structures $B_1$ (sel gemme), $B_8$ (nickeline, considérée comme une déformation du sel gemme), et continuons à leur appliquer le modèle cristallochimique proposé antérieurement ([1]). Nous avons vu récemment ([2]) que ce modèle permet de mieux comprendre l'interaction de super-échange d'Anderson ([3]) et de rendre compte quantitativement de l'influence de l'aspect covalent des liaisons invoquée par Goodenough et Loeb ([4]). Nous avons été amenés enfin à prévoir qu'une partie de ces composés, utilisant les mêmes liaisons par orbitales $p^3$ que le sel gemme, devraient être semi-conducteurs ([5]). Le traitement collectif des électrons admet cette possibilité pour des ferro- ou antiferromagnétiques et prévoit, au-dessous de la température de couplage $T_c$, une diminution ou même la disparition de l'énergie d'activation ([6]). On pourrait expliquer ainsi le maximum de résistivité pour $T \sim T_c$ de MnAs, MnSb, CrSb, MnTe, etc.; que nous venons d'observer aussi sur $Cr_{0,8}Te$ ([7]).

Parmi les composés dont nous envisageons la semi-conductibilité, certains sont ferromagnétiques (F) et d'autres antiferromagnétiques (AF). La règle proposée par Anderson ([3]) lie cette différence de comportement à la présence sur le niveau *d* d'un nombre d'électrons inférieur à 5 (F), ou égal ou supérieur à 5 (AF), mais tous les composés ne satisfont pas à ces conditions. Celle de Fyfe et Verhoogen ([8]) plus complexe, n'est pas non plus pleinement satisfaisante. Aucun de ces mécanismes ne tient compte des différents ordres d'antiferromagnétisme dont le premier ($AF_1$) correspond, dans la structure du sel gemme et celle de la nickeline, à des interactions *ferromagnétiques* dans un plan de forte densité atomique. Nous nous proposons de distinguer d'une part (F) et ($AF_1$) et, d'autre part, les ordres supérieurs d'antiferromagnétisme ($AF_2$-$AF_3$).

La conception même de la liaison trigonale pyramidale résonnante ([9]), suppose que cette liaison est indifféremment assurée par l'une ou l'autre branche de l'orbitale *p* dans une direction donnée. Dans le cas d'une interaction ferromagnétique, les orientations des spins aux niveaux *d* et *p* des atomes sont schématisées par la figure, qui suppose par exemple entre eux une interaction négative. L'électron *p* du métalloïde X peut assurer la liaison sur les deux branches de l'orbitale puisque son spin conserve la même orientation quand on passe d'une branche à l'autre. Dans le cas d'une interaction antiferromagnétique, au contraire, il est nécessaire

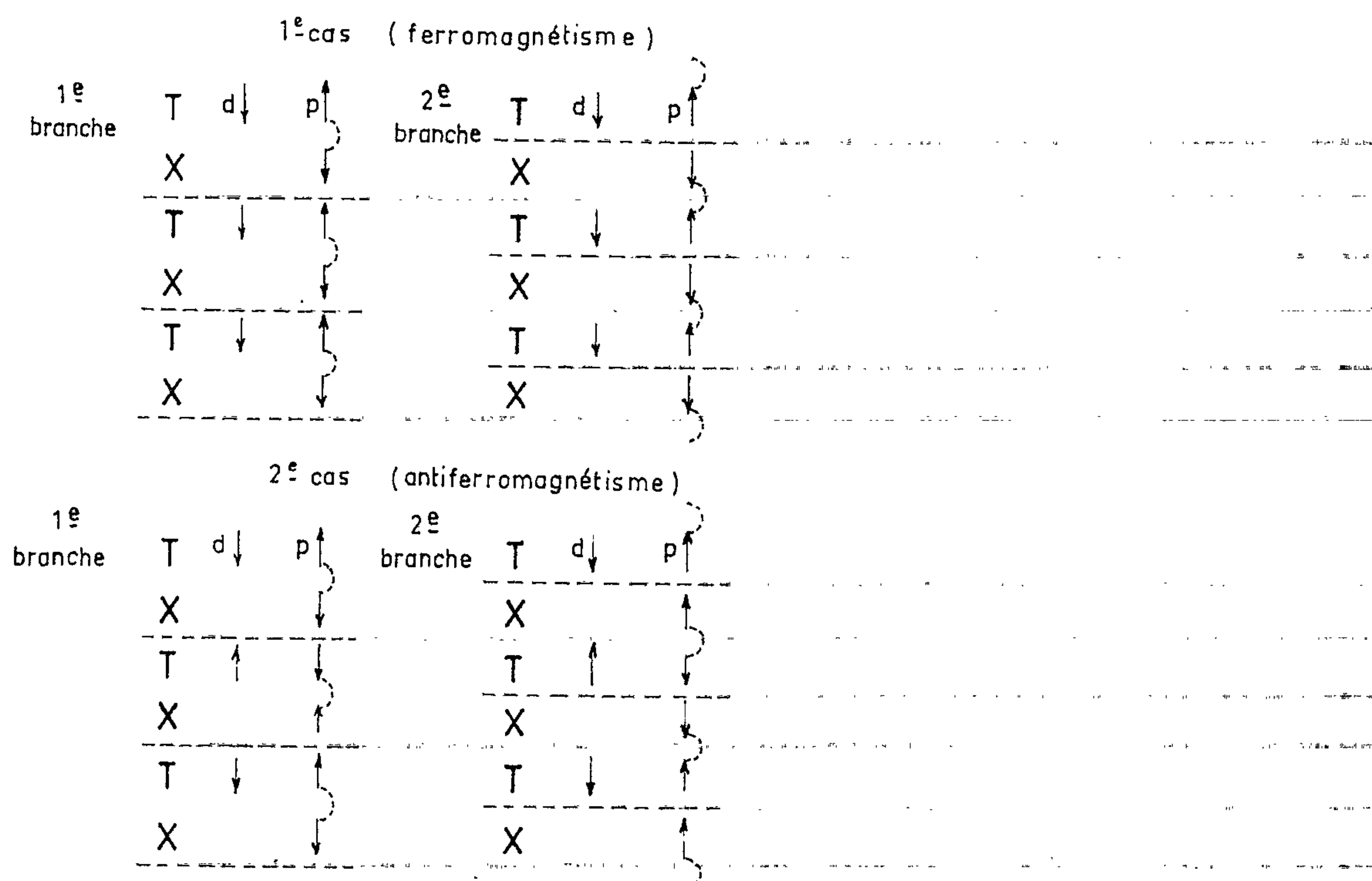
d'envisager la présence sur X d'un second électron de spin opposé qui assurerait la liaison dans l'autre branche. Ce second électron, absent dans une liaison purement covalente, est présent dans une liaison purement ionique, lorsque X a complètement rempli son niveau *p*. Il semble donc qu'une interaction antiferromagnétique ne soit possible que si la probabilité λ de la répartition électronique correspondant à la liaison ionique est suffisamment élevée.

Le tableau groupe parmi les composés envisagés ceux sur lesquels nous possédons des informations précises résultant de mesures [(10), (11)] ou de calculs (12) et montre que cette règle est effectivement vérifiée : les interactions ferromagnétiques (F) ou ($AF_1$) se manifestent pour $\lambda < 0{,}5$ environ, tandis que les interactions antiferromagnétiques interviennent pour $\lambda > 0{,}5$. La règle d'Anderson, en assimilant ($AF_1$) à (F), rendrait compte des interactions dans CrSb (3 $d^3$), MnAs, MnSb, CrTe (3 $d^4$), MnS, MnO (3 $d^5$), CoO (3 $d^7$) et NiO (3 $d^8$); mais la règle que nous proposons justifie en outre les interactions dans CrSe (3 $d^4$, $AF_3$) et MnTe (3 $d^5$, $AF_1$) qui ne pouvaient entrer dans le cadre précédent. On remarquera que les interactions ($AF_1$), qui se substituent aux interactions (F) dans la structure $B_8$, sont probablement en relation avec la distorsion de cette dernière par rapport à $B_1$.

| 2S. | Composé. | λ. | Interaction. | Structure. |
|---|---|---|---|---|
| 2 | NiO | 0,7 | $AF_2$ | $B_1$ |
| 3 | CrSb | 0 | $AF_1$ | $B_8$ |
| | CoO | 0,7 | $AF_2$ | $B_1$ |
| 4 | MnSb | 0 | F | $B_8$ |
| | MnAs | 0,2 | F | $B_8$ |
| | CrTe | 0,4 | F | $B_8$ |
| | CrSe | 0,6 | $AF_3$ ? | $B_8$ |
| 5 | MnTe | 0,4 | $AF_1$ | $B_8$ |
| | MnSe | 0,5 | AF | $B_1$ |
| | MnS | 0,7 | $AF_2$ | $B_1$ |
| | MnO | 0,8 | $AF_2$ | $B_1$ |

Dans le cas des composés (□ T)$X_2$ cristallisant dans la structure $C_{19}$ avec les mêmes liaisons $p^3$, l'existence d'interactions T — X — □ — X— T par l'intermédiaire de la liason □ — X d'ionicité 1 conduit à prévoir des interactions antiferromagnétiques, en accord avec l'expérience (X = Cl, Br, I). Dans celui des composés $TX_2$ cristallisant dans les structures $C_2$ et $C_{18}$, le métalloïde X forme des liaisons par orbitales hybrides $sp^3$ et ses quatre électrons de liaison *s* et *p* sont orientés parallèlement. Un raisonnement analogue montre que les interactions antiferromagnétiques existeront pour les valeurs les plus élevées de la probabilité λ. On sait, par exemple que les interactions dans $MnTe_2$ ($\lambda = 0{,}7$) et $MnS_2$ (0,9) sont respectivement des types ($AF_1$) et ($AF_3$) (11).

Il a été signalé des interactions de types (AF) pour EuTe ($\lambda = 0,4$) et (F) pour EuSe (0,5), EuS et EuO (0,6), tous semi-conducteurs [([13]), ([14])]. La règle d'Anderson, si elle s'appliquait aux composés de terres rares, prévoirait uniformément des interactions (AF). La règle proposée ci-dessus serait vérifiée si les interactions dans EuTe étaient du type ($AF_1$), ce qui ne pourrait être précisé que par une expérience de diffraction de neutrons au-dessous de 8°K. C'est d'ailleurs peu probable, tous ces composés cris-




tallisant dans la structure $B_1$. Il est fort possible que, dans les composés de terres rares, l'orientation des spins au niveau $4f$ soit déterminée par l'interaction avec le réseau, beaucoup plus forte que pour les composés d'éléments de transition envisagés plus haut, et non plus par l'interaction avec les électrons du niveau $p$.

Nous avons montré récemment, en interprétant les dispersions polaire et acoustique dans un semi-conducteur à l'aide du modèle cristallochimique, que les mobilités élevées des porteurs existent dans les composés ou la probabilité $\lambda$ est faible ([15]). Il s'ensuit que, en l'absence d'autre mécanisme susceptible de limiter la mobilité, il n'y aurait pas *a priori* incompatibilité entre ferromagnétisme et mobilité élevée dans un même cristal. En fait, il faut envisager, dans ce cas, une dispersion magnétique des porteurs, dont l'influence serait prépondérante.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156.

(2) J. P. Suchet, *Colloque Nat. Magnét.*, Orsay (*J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 497).
(3) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 79, 1950, p. 350.
(4) J. B. Goodenough et A. L. Loeb, *Phys. Rev.*, (U. S. A.), 98, 1955, p. 391.
(5) J. P. Suchet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2080.
(6) S. V. Vonsovskii, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 264.
(7) Kieu van Con et J. P. Suchet, *Comptes rendus*, 256, 1963 (à paraître).
(8) W. S. Fyfe et J. Verhoogen, *Nature* (G. B.), 187, 1960, p. 1108.
(9) H. Krebs, *Physica* (P. B.), 20, 1954, p. 1125.
(10) C. G. Shull, W. A. Strauser et E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, (U. S. A.), 83, 1951, p. 333.
(11) N. Elliott, L. Corliss et J. Hastings, 16e *Congrès intern. Chim. pure et appl.* (Paris, 1957), Sedes, Paris, 1958.
(12) K. Adachi, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1961, p. 2187.
(13) B. T. Matthias, R. M. Bozorth et J. H. Van Vleck, *Phys. Rev. Lett.* (U. S. A.), 7, 1961, p. 160.
(14) G. Busch, P. Junod, M. Risi et O. Vogt, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semi-cond.*, Exeter, 1962, p. 727.
(15) J. P. Suchet, H. Rodot, P. Leroux-Hugon et M. Rodot, *Adv. Energy Conversion* (sous presse).

*(Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)*

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude d'un plasma fortement ionisé obtenu dans une décharge à cathode creuse.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Boulassier** et **Jean Cuvellier**, présentée par M. Francis Perrin.

Les conditions expérimentales à respecter pour l'amorçage et l'entretien du régime d'arc sont d'abord indiquées. Les principales mesures effectuées sur le comportement du plasma lui-même sont ensuite résumées et brièvement discutées.

Conditions expérimentales. — Des décharges d'arc en atmosphère raréfiée ont été obtenues à l'aide de cathodes creuses pour des tensions comprises entre 50 et 250 V et des intensités variant de 15 à 60 A, en régime permanent. L'induction magnétique, indispensable à l'entretien de la décharge, était comprise entre 200 et 5 000 gauss ([1]).

Le caractère essentiel de la décharge est déterminé par :

— *La nature et la forme des électrodes :*

Les cathodes ont la forme d'un manchon cylindrique de tantale ou de tungstène d'un diamètre intérieur de 10 à 16 mm et de 100 à 150 mm de longueur.

La partie utile de l'anode est une surface plane normale à l'axe de la décharge, en cuivre.

— *La nature et le débit du gaz :*

On a employé l'argon et l'hydrogène respectivement avec les cathodes de tantale et de tungstène. Le gaz est introduit, à l'intérieur de la cathode, avec un débit de 1 à 5 $cm^3$ At m/s ([1]) et la pression de gaz neutre dans l'enceinte est maintenue entre 1 et 10 baryes.

| | Courant (A). | Tension de décharge (V). | Résistance de charge (Ω). | Chute résistive (V). | Tension d'alimentation (V). | Puissance (W) de décharge. | résistive. | totale. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ta/A ..... | 30 | 75 | 2,5 | 75 | 150 | 2250 | 2250 | 4500 |
| W/H ..... | 40 | 210 | 8 | 320 | 530 | 8400 | 12800 | 21 200 |

En plus de ces éléments essentiels, signalons la nécessité de certaines précautions :

— La majeure partie de la puissance de décharge étant, soit transmise à l'anode, soit rayonnée par la cathode avec des puissances de rayonnement moyennes de 45 W/$cm^2$ pour le tantale à 2 290°K ([2]) et 76 W/$cm^2$ pour le tungstène à 2 570°K.

Il est donc indispensable d'assurer un refroidissement efficace de l'anode et du porte-cathode.

L'amorçage du régime d'arc est obtenu par l'intermédiaire d'un régime luminescent produit par une haute tension alternative qui peut être

superposée à la tension continue par une dérivation capacitive n'affectant pas l'alimentation d'arc.

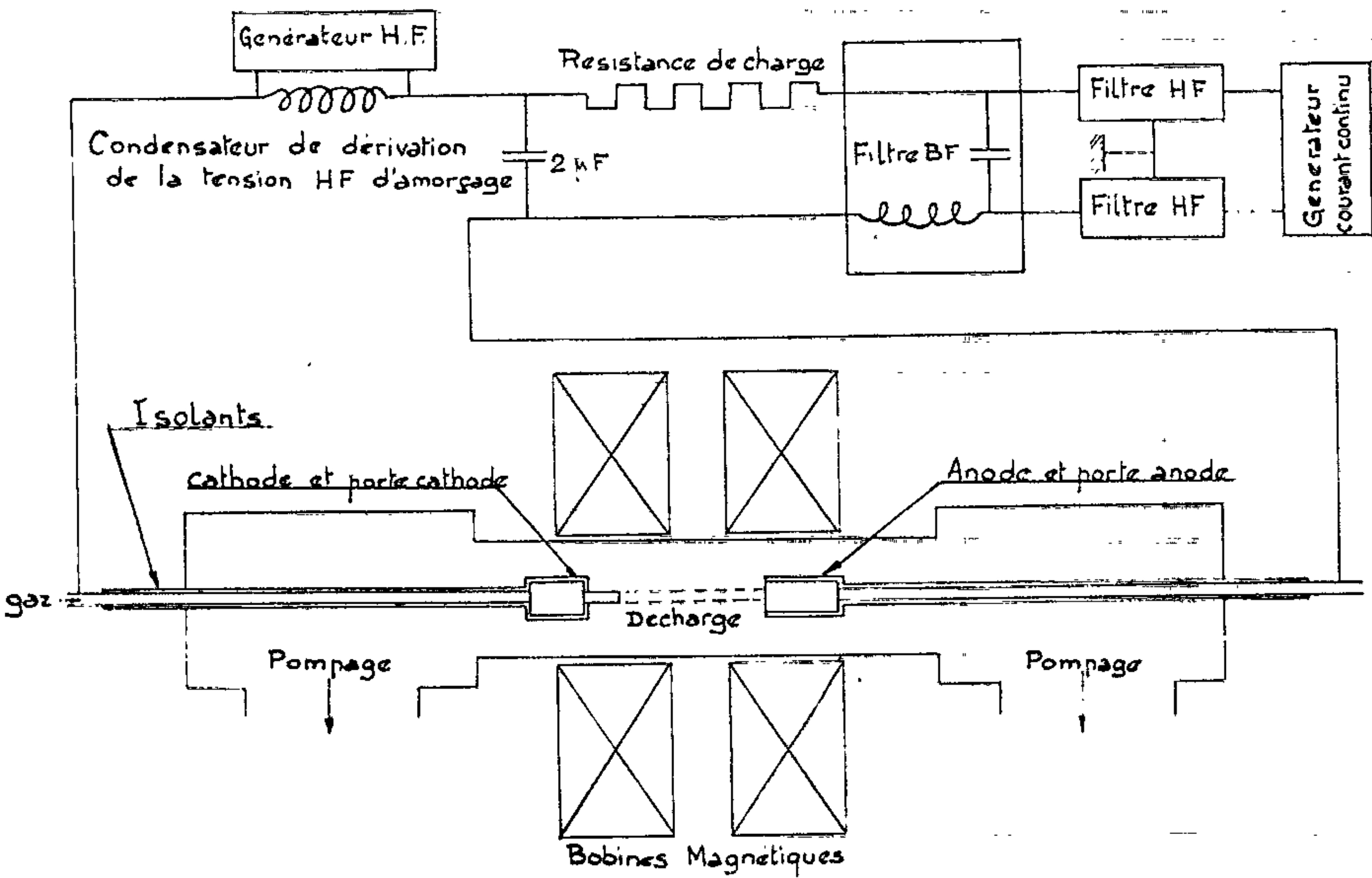



Fig. 1. — Schéma de principe.

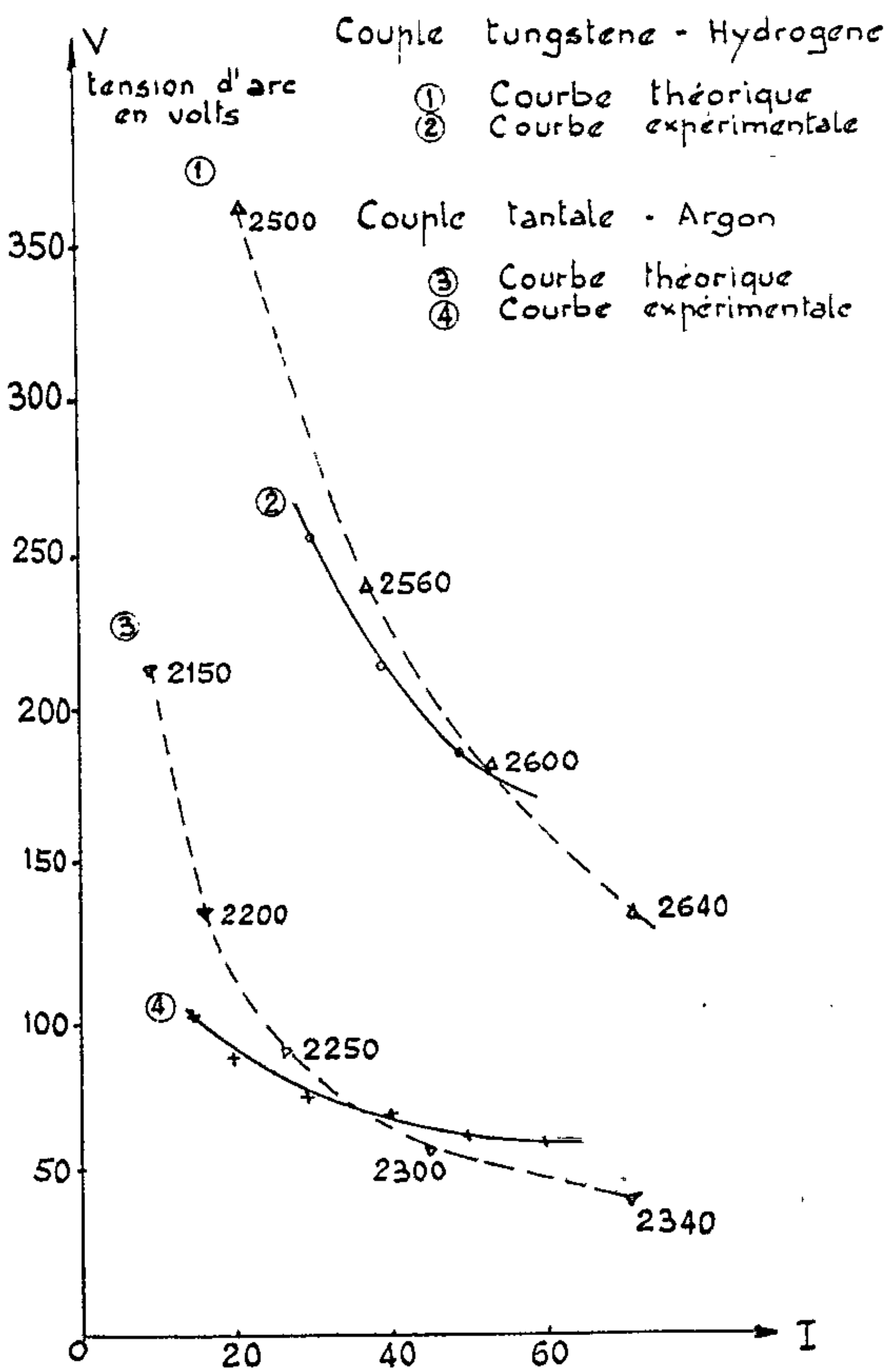



Fig. 2. — Caractéristiques de la décharge.

Résultats de mesures et remarques. — *Caractéristiques de la décharge* (*fig.* 2). — Les caractéristiques de chaque type de décharge ont été représentées pour des valeurs moyennes du champ magnétique et du débit de gaz.

A intensité constante, la tension de décharge :

— diminue quand le débit augmente;

— augmente quand le champ magnétique augmente, sauf dans le cas de l'arc à argon, où elle diminue pour les champs inférieurs à 700 gauss.

Si l'on appelle :

W (T), la radiance totale
j (T), la densité de courant de saturation électronique } de la cathode à la température T;

S, la surface utile de la cathode.

des calculs numériques ont montré que les caractéristiques de la figure 2 sont assez bien représentées par les équations paramétriques :

$$I = 6{,}7\,S\,j(T), \qquad V = 0{,}43\,\frac{W(T)}{j(T)} \quad \text{pour le tantale,}$$

$$I = 1{,}8\,S\,j(T), \qquad V = 1{,}6\,\frac{W(T)}{j(T)} \quad \text{pour le tungstène,}$$

auxquelles correspondent les courbes (1) et (3).

Des mesures pyrométriques ont confirmé quelques points de la courbe (3) et, compte tenu du fait que dans toutes les décharges observées :

— le rayonnement de la cathode représente 30 à 40 % de la puissance de décharge ([2]);

— la chute cathodique représente 70 à 90 % de la tension totale;

il a été vérifié que cette représentation était en bon accord théorique avec l'hypothèse selon laquelle :

1° l'énergie rayonnée par la cathode est sensiblement équivalente à l'énergie acquise par les ions dans la gaine cathodique;

2° le courant électronique émis par la cathode est très voisin du courant de saturation.

*Oscillations.* — L'analyse spectrale du potentiel de la décharge a mis en évidence l'émission importante de bruits parmi lesquels on distingue, dans la gamme de 0 à 100 Mc, des oscillations de fréquences voisines de 4 Mc, avec des amplitudes de quelques volts [([3]), ([4])].

*Variation de la tension d'arc en fonction de la longueur.* — Pour des décharges dont la longueur varie entre 16 et 26 cm, la tension est fonction linéaire de la longueur. Par exemple, pour un arc à argon, une pression de gaz neutre de 1,6 barye, une induction magnétique de 2150 gauss, on observe les résultats suivants pour plusieurs valeurs de l'intensité

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I(A) | 20 | 30 | 40 | 50 |
| E(V/cm) | 1,29 | 0,90 | 0,57 | 0,43 |

et en admettant que E s'identifie avec le champ électrique longitudinal, on peut, connaissant la densité de courant moyenne $j$, en déduire la résistivité moyenne $\eta = E/j$ du plasma. Enfin, le milieu étant assez fortement ionisé (1), si l'on cherche sa température T d'après la formule de Spitzer :

$$\eta(\Omega.\mathrm{cm}) = 9{,}7.10^{-3}\frac{\mathrm{Log}\,\Lambda}{T^{\frac{3}{2}}(\mathrm{eV})}, \qquad \text{où} \quad \Lambda = 2{,}25.10^{8}\sqrt{\frac{T_3(\mathrm{eV})}{n(\mathrm{cm}^{-3})}},$$

on trouve, bien que la densité $n$ ne soit pas connue avec précision [(1), (5)] :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| E (V/cm) | 1,29 | 0,90 | 0,57 | 0,43 |
| $j$ (A/cm²) | 25,5 | 38,2 | 51 | 64 |
| $\eta$ (Ω.cm) | 0,050 | 0,024 | 0,011 | 0,0067 |
| T (eV) | 1,1 | 1,8 | 3 | 4,2 |

Ces températures sont assez faibles (1) pour des décharges de ce type, mais ceci peut être dû au fait que la formule de Spitzer, relative à un état non turbulent, ne s'applique pas à cause des oscillations qui opposeraient une résistance supplémentaire au mouvement des particules.

*Comportement anormal de la décharge.* — Dans l'espace qui sépare la décharge des parois de l'enceinte on rencontre des particules chargées qui se sont échappées de la décharge transversalement au champ magnétique.

Si l'on étudie la densité de ces charges en fonction du champ magnétique B, on remarque qu'elle ne décroît pas constamment pour des valeurs croissantes de B, mais qu'elle augmente lorsque $B_1 < B < B_2$, cette dernière particularité semblant mettre en évidence un comportement anormal du plasma, pour $B_1 < B < B_2$, analogue à celui déjà signalé pour d'autres types de décharges [(3), (4)].

Une étude ultérieure aura pour objet de préciser les corrélations éventuelles entre ce comportement anormal, les bruits et la résistivité.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) R. A. Gibbons et R. J. Mackin, Jr, *Fifth International Conference on Ionization Phenomena in Gases*, Munich, II, 1961, p. 1769.

(2) W. D. Getty, L. D. Smullin, D. J. Rose, L. M. Lidsky, S. D. Rothleder et S. Yoshikawa, *M. I. T. Quarterly Progress Report*, n° 58, 15 juillet 1960, p. 35 et 41.

(3) B. Lehnert, *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 32, P-146, 1958.

(4) J. F. Bonnal, G. Briffod et C. Manus, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2859; *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 665.

(5) W. D. Getty, *M. I. T. Quarterly Progress Report*, n° 60, 15 janvier 1961, p. 32.

PHOTOMÉTRIE. — *Méthode photoélectrique de contrôle de l'égalité des éclairements de deux plages lumineuses en Photométrie et en Polarimétrie.* Note (*) de MM. **François Gaume** et **René Defrance**, transmise par M. Louis Néel.

Le contrôle de l'égalité des éclairements de deux plages lumineuses conditionne la précision des mesures en Photométrie et en Polarimétrie. En raison de leurs avantages par rapport aux méthodes visuelles, de nombreuses méthodes photoélectriques d'égalisation ont été proposées dans divers cas particuliers. Le plus souvent, les luminances des deux plages sont comparées en utilisant un polariseur, un analyseur à pénombre et un procédé de modulation des luminances (rotation ou oscillation d'une lame demi-onde d'un prisme biréfringent; emploi d'une d'une cellule de Kerr soumise à une tension alternative; modulation par effet Faraday au moyen d'une cuve soumise à un champ magnétique longitudinal alternatif).

Dans la nouvelle méthode proposée, la lumière qui éclaire les deux plages n'a pas besoin d'être polarisée. Aucune modulation préalable des deux faisceaux n'est nécessaire. On réalise l'autoentretien des oscillations d'un galvanomètre uniquement lorsque les deux plages sont inégales. On forme (schéma simplifié : *fig.* 1; schéma complet : *fig.* 2) une image réelle ($\pi'_3$ et $\pi_3$) des deux plages à comparer sur une lentille de champ $l_4$ qui fait converger le faisceau en donnant une image de la fente de sortie $\Sigma_1$ du monochromateur sur le petit miroir concave $m$ d'un galvanomètre à très faible période propre (T = 0,025 s environ) [1].

Le miroir concave du galvanomètre donne une image réelle $\pi_4$ et $\pi'_4$ des deux plages sur une fenêtre carrée fixe (*fig.* 3) placée devant un photomultiplicateur PM. Le courant photoélectrique obtenu est renvoyé au galvanomètre par l'intermédiaire d'un petit transformateur (ou mieux d'un amplificateur B. F. accordé sur la fréquence propre d'oscillation du galvanomètre). On élimine ainsi la composante continue du courant photoélectrique. Le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur est fonction linéaire de l'angle $\theta$ de déviation du miroir du galvanomètre, en raison du montage optique utilisé. On obtient ainsi un couplage entre les diverses parties : optique, photoélectrique et mécanique de ce dispositif. Si le galvanomètre oscille et si le sens de l'inégalité des plages est correct, l'autoentretien des oscillations est brusquement réalisé dès que les deux plages sont inégales. Le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur comporte une composante continue et une composante rigoureusement sinusoïdale si l'amplitude $\theta_m$ des oscillations du galvanomètre est assez faible pour que la double condition suivante soit réalisée :

— l'image doit toujours recouvrir entièrement la fenêtre carrée;

— la ligne de séparation des deux plages doit rester constamment à l'intérieur du carré.

On démontre que la condition d'amorçage des oscillations s'écrit :

$$k'k''(E_1 - E_2) \geqq \frac{F(R^2 + L_2^2\omega^2) + \Phi_0^2 R}{MR\Phi_0}.$$

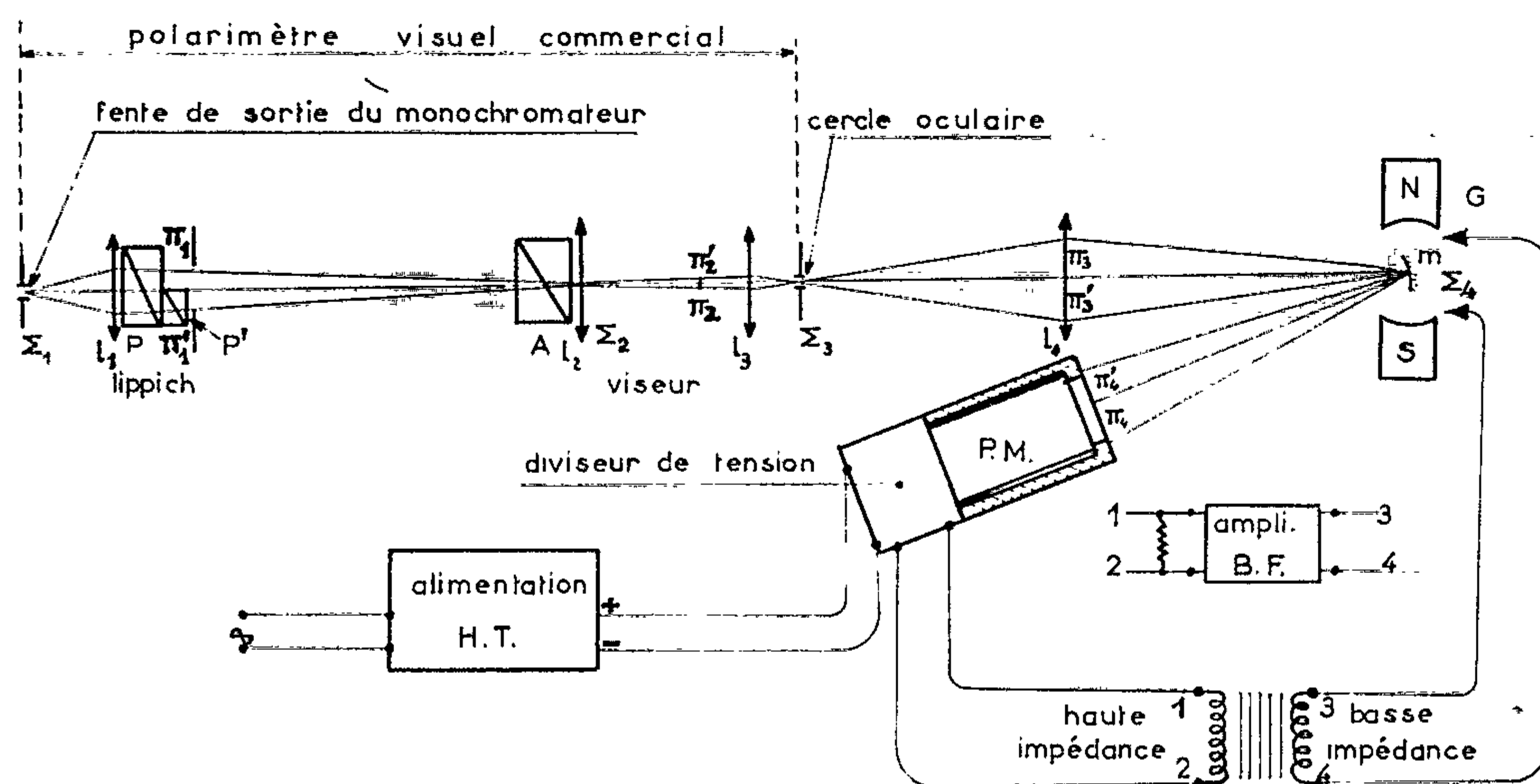



Fig. 1.

Les constantes $k'$ et $k''$ caractérisent la fenêtre, le photomultiplicateur et l'amplificateur. Les autres constantes caractérisent le circuit électrique du galvanomètre. Les oscillations se déclenchent pour une valeur constante, extrêmement faible, et un signe convenable de la différence ($E_1$-$E_2$) des éclairements (et non de leur rapport), quelle que soit leur valeur sensiblement commune. Pour diminuer l'erreur relative, on a donc intérêt, contrai-

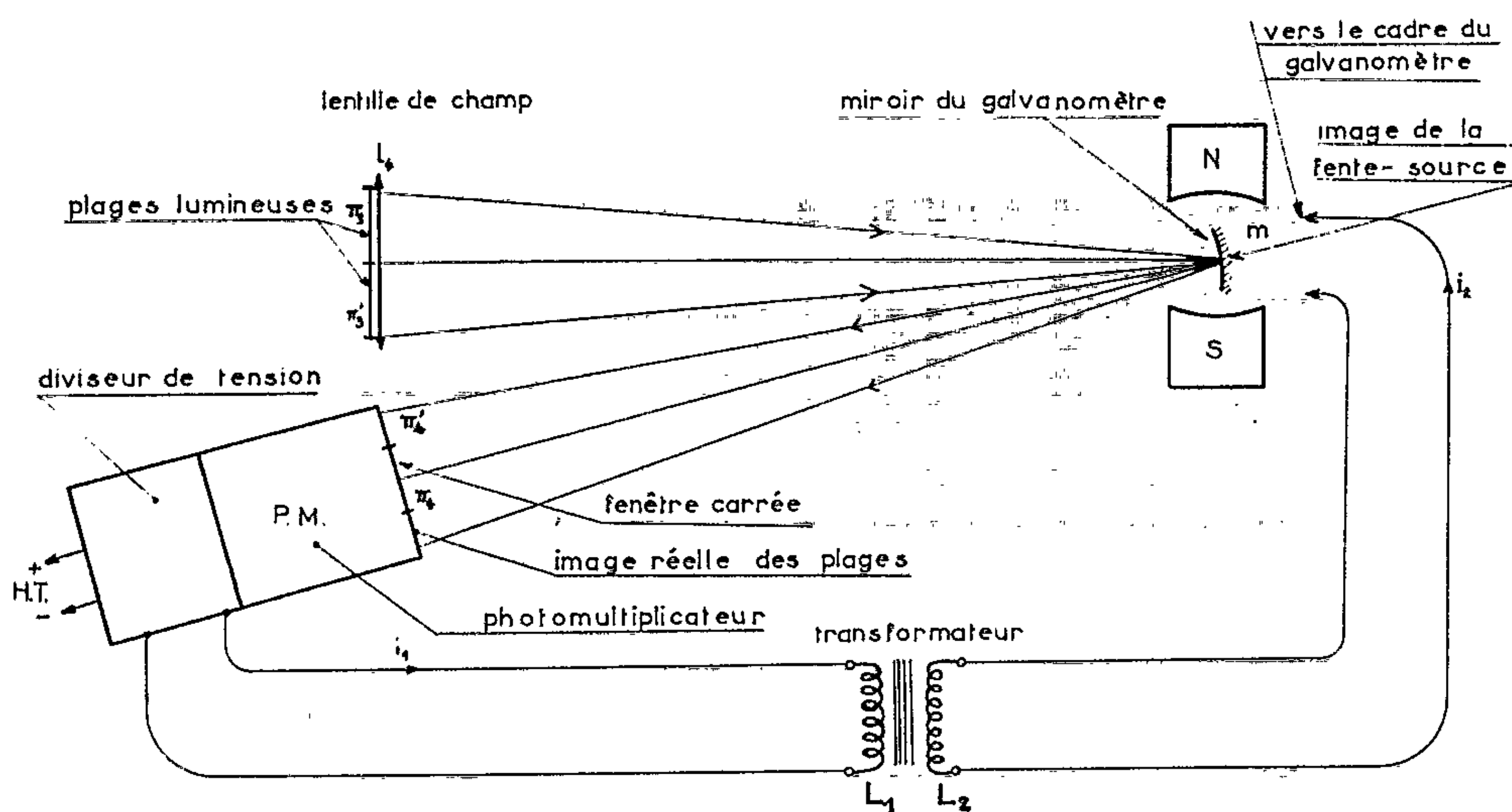



Fig. 2.

rement à ce qui se passe pour les méthodes polarimétriques visuelles, à ne pas se placer au voisinage de l'extinction, sans toutefois que le flux reçu par le photomultiplicateur dépasse la limite acceptable.

Inversement, les oscillations autoentretenues du galvanomètre cessent lorsque le rapport des éclairements des deux plages tend vers l'unité, et, à plus forte raison, lorsqu'on inverse le sens de l'inégalité des deux luminances.

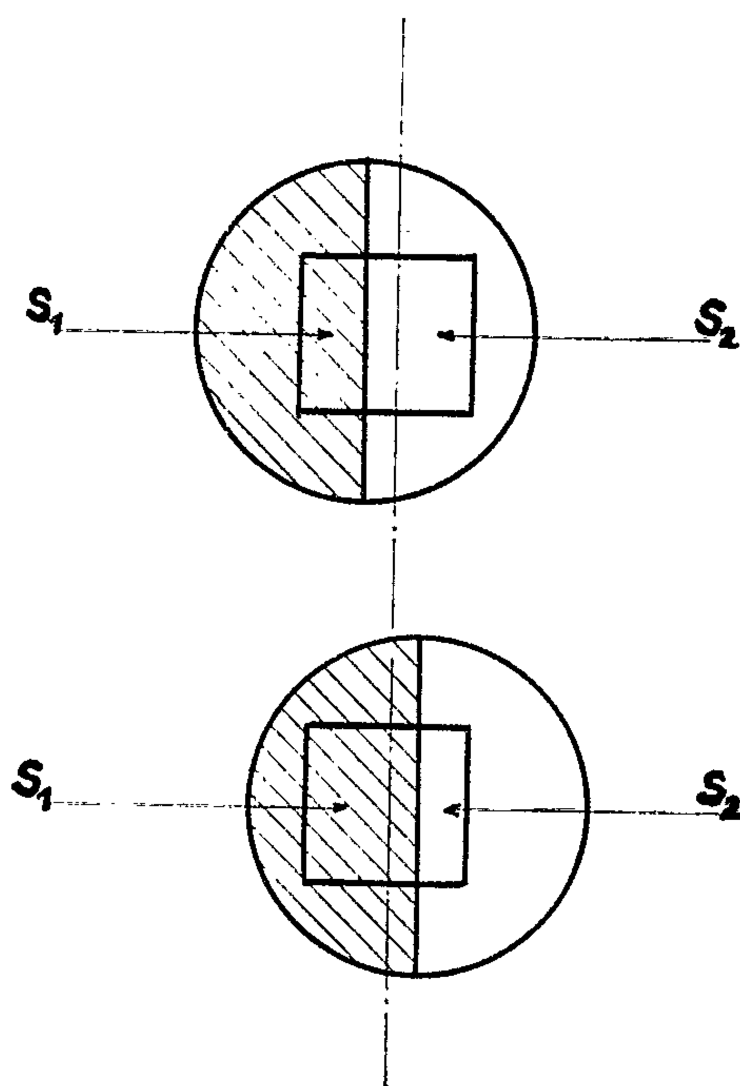



Fig. 3.

L'amorçage des oscillations peut être repéré par observation visuelle directe des plages $\pi_1$ et $\pi'_1$ sur l'écran dans lequel on a découpé la fenêtre carrée placée devant le photomultiplicateur. Mais il est beaucoup plus pratique d'observer la brusque apparition de la composante alternative amplifiée du courant photoélectrique sur l'écran d'un oscillographe cathodique en appliquant aux plaques de déviation verticale la tension recueillie aux bornes d'une résistance parcourue par le courant amplifié.

La méthode proposée présente les avantages généraux des méthodes photoélectriques de repérage de l'égalité des luminances de deux plages :

— sensibilité bien supérieure à celle des méthodes visuelles;

— possibilité d'emploi en dehors des limites du spectre visible;

— mesures plus faciles effectuées en pleine lumière au moyen d'un montage protégé contre la lumière extérieure.

Mais de plus, dans le cas présent :

— la lumière qui éclaire les deux plages n'a pas besoin d'être polarisée;

— aucune modulation préalable des deux faisceaux n'est nécessaire;

— le montage est très simple et peut être employé en photométrie;

— il permet aussi de transformer facilement un polarimètre visuel en polarimètre photoélectrique; il suffit en effet d'augmenter légèrement le tirage du viseur d'un polarimètre visuel pour obtenir une image réelle des plages en arrière du viseur, comme l'indique la figure 2.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) Galvanomètre dit « à résonance ». Par exemple : modèle G. R. M. 820 ou modèle G. T. R. 450.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure du coefficient d'amplification pour une raie de fluorescence de la vapeur d'iode, excitée par la raie* $\lambda = 5\,461$ Å *du mercure.* Note de M^me **Geneviève Rivoire** et M. **René Dupeyrat**, présentée par M. Jean Lecomte.

Kastler signale [1] qu'il serait possible d'étudier la stimulation de la fluorescence de la vapeur d'iode, dans des conditions d'excitation faibles par rapport à celles utilisées couramment pour l'obtention de l'effet laser. La grandeur du coefficient d'amplification ainsi mesuré permet de considérer l'iode comme un corps actif très intéressant.

On sait que la vapeur d'iode, excitée par la raie verte ($\lambda = 5\,461$ Å) d'une source à mercure refroidie (raie fine), émet un spectre de fluorescence composé d'une série de doublets Stokes; on connaît 39 doublets, dont les longueurs d'onde varient de 5 459 à 9 090 Å [2].

La probabilité d'émission P d'une de ces raies de fluorescence, ayant pour fréquence $\nu_0$, se compose de deux termes, un terme spontané et un terme stimulé

$$P = N[A + B\rho(\nu_0)] \quad (^3).$$

L'existence du terme stimulé permet de définir un coefficient d'amplification $k$ du milieu [4], dont la valeur dépend de la nature de ce dernier et des conditions d'excitation.

Différentes méthodes de mesure de $k$ ont été proposées. Nous retiendrons celle qui a été utilisée par Chaumel pour la mesure de $k$ dans un mélange actif hélium-néon [5]. Rappelons-en le principe, en l'appliquant au cas de la vapeur d'iode.

Le tube d'iode (*figure*), en verre Pyrex est séparé en deux parties $a$ et $b$ par un disque plan soudé (la longueur $l$ de la partie $a$ est 6 cm). Il est rempli de vapeur saturante d'iode dans le vide, la température de la salle est 20°C.

Soient :

$I_a$, l'intensité lumineuse, mesurée dans la direction de la flèche sur l'une des raies d'un doublet pour le tube $a$ excité seul;

$I_b$, l'intensité lumineuse mesurée pour le tube $b$ excité seul;

I, l'intensité lumineuse mesurée pour les tubes $a$ et $b$ excités simultanément.

Il existe, entre ces trois grandeurs, le coefficient d'amplification $k$ et la longueur $l$ une relation, donnée par l'équation suivante :

$$I = I_a + I_b e^{kl},$$

ou

$$e^{kl} = \frac{I - I_a}{I_b}.$$

Le principe de la mesure élimine les erreurs dues à un mauvais réglage optique.

La lampe ([6]) et le tube sont placés sur les droites focales d'un cylindre elliptique réfléchissant. Le spectre de fluorescence est analysé au moyen d'un spectromètre enregistreur du type Ebert-Fastie.

On mesure d'abord I. Puis on condense la vapeur d'iode, contenue dans le tube *b*, en plongeant l'appendice de ce dernier dans l'azote liquide, ce qui permet de mesurer $I_a$. On opère de même pour la mesure de $I_b$. Appelons $I'_a$, $I'_b$ et $I'$ les intensités mesurées. Une mesure supplémentaire, effectuée en condensant l'iode des deux tubes simultanément, permet de déterminer l'intensité $I_f$ de la lumière parasite (constante au cours de l'expérience) et d'obtenir les grandeurs qui interviennent dans le calcul de $kl$ :

$$I_a = I'_a - I_f, \qquad I_b = I'_b - I_f, \qquad I = I' - I_f.$$

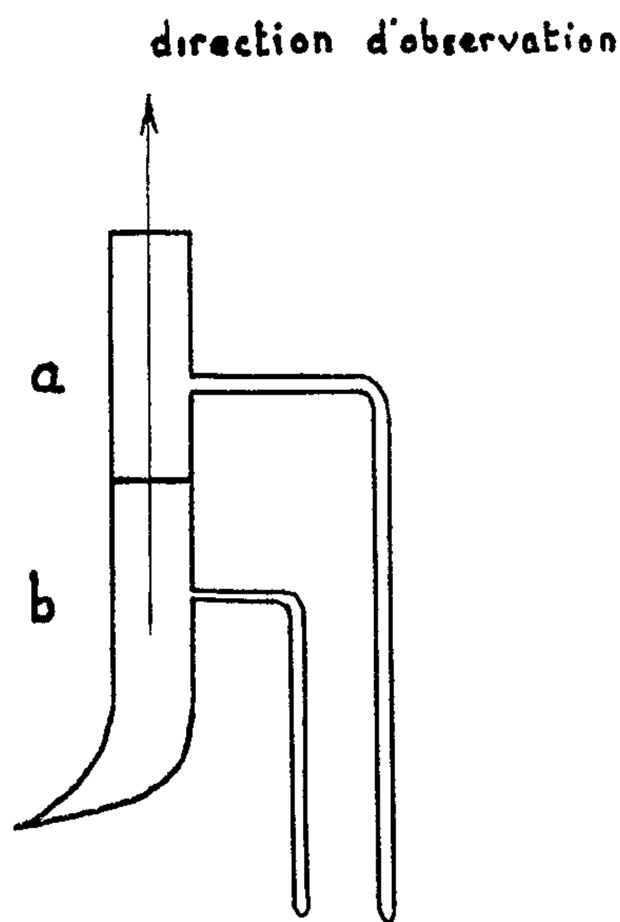



Schéma du tube utilisé; la direction d'observation est indiquée par une flèche.

Pendant la durée des mesures, on contrôle par enregistrement la constance du flux émis par la source.

Nous avons trouvé les résultats suivants pour la raie $\lambda = 5\,525{,}1$ Å du doublet d'ordre 2

$$e^{kl} = 1{,}5 \qquad \text{pour} \quad l = 6\ \text{cm},$$

ce qui conduit à $kl = 6{,}8$ pour $l = 1$ m.

La précision des mesures de $e^{kl}$ est d'environ 7 %, ce qui conduit au résultat

$$5{,}8 \leq kl \leq 7{,}8 \qquad \text{pour} \quad l = 1\ \text{m}.$$

D'autres mesures sur des doublets d'ordre supérieur à 2 montrent également une amplification.

Si l'on remarque que Chaumel a obtenu, pour le mélange actif hélium-néon ([5]), une valeur de $kl = 0{,}26$ pour $l = 1$ m, on peut envisager la possibilité d'un effet laser avec la vapeur d'iode pour 5 525,1 Å. On sait cependant que le rapport de l'intensité d'émission stimulée à l'intensité d'émission spontanée étant proportionnel à $\lambda^3$, les doublets de grand ordre sont plus stimulables, bien qu'en émission spontanée leur énergie soit moindre.

(*) Séance du 11 mars 1963.
([1]) Communication personnelle.
([2]) PRINGSHEIM, *Fluorescence and Phosphorescence*, Interscience, 1949, p. 151.
([3]) EINSTEIN, *Z. Phys.*, 19, 1923, p. 301-306.
([4]) Les mesures qui suivent étant effectuées sur les intensités de crête, nous n'introduisons pas ici le coefficient $k(\nu)$, mais seulement la valeur $k(\nu_0)$ au sommet de la raie.
([5]) CHAUMEL, *Diplôme d'Études Supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, février 1963.
([6]) HARRAND, TIERCE et DUPEYRAT, *Rev. Univ. mines*, mai 1959, p. 494.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Reims, Marne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge des acétoxystéroïdes dans la région* 680-450 cm$^{-1}$. Note (*) de M. **Serge Weinmann** et Mme **Jacqueline Weinmann**, transmise par M. Léon Velluz.

L'analyse du spectre d'absorption infrarouge des acétoxystéroïdes dans la région 680-450 cm$^{-1}$ met en évidence deux bandes caractéristiques du groupe acétoxy.

Le spectre d'absorption infrarouge des acétoxystéroïdes est constitué, vers 1750 cm$^{-1}$, par une bande due à la vibration de valence C=O et, dans la région 1350-680 cm$^{-1}$, par une série de bandes caractéristiques de la structure moléculaire du stéroïde et de l'orientation du groupe acétoxy [(1), (2)]. Dans la région 680-450 cm$^{-1}$, les acétoxystéroïdes (3) donnent un spectre dont l'analyse est l'objet de la présente Note.

*Technique et résultats.* — Les spectres, enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre PEC 13 à prisme en KBr, sont obtenus à partir de pastilles de KBr Harshaw (concentration : 0,05 M/kg; épaisseur : 1 mm) ou de solutions dans le $CS_2$ (concentration : 0,05 M; épaisseur : 2 mm). Les fréquences caractéristiques du groupe acétoxy sont indiquées dans le tableau I.

Le spectre des 3-acétoxystéroïdes des séries de l'androstane, du pregnane, du cholestane et du spirostane, dont le squelette polycyclique est saturé, présente une bande caractéristique à 614-608 cm$^{-1}$ qui est la plus intense de la région 680-450 cm$^{-1}$. De plus, ces stéroïdes donnent une bande, le plus souvent d'intensité moindre que la précédente, à 670-662 cm$^{-1}$ lorsque l'orientation du groupe acétoxy est équatoriale, à 636-628 cm$^{-1}$ lorsqu'elle est axiale. Ces bandes ne sont pas perturbées par la présence d'une double liaison carbone-carbone en 4-5, en 5-6 ou d'un système de deux doubles liaisons carbone-carbone en 5-6 et 7-8. Elles apparaissent à 678 et 598 cm$^{-1}$ dans celui du 3-acétoxy estra-1,3,5 (10)-triène. Le spectre des 17-acétoxystéroïdes présente, comme celui des 3-acétoxystéroïdes, une bande à 612-608 cm$^{-1}$ et une bande à 665-660 cm$^{-1}$ lorsque l'orientation du groupe acétoxy est β, à 640-630 cm$^{-1}$ lorsqu'elle est α. Le spectre des 20-acétoxystéroïdes a, de même, une bande à 612-608 cm$^{-1}$ et une bande à 646-642 cm$^{-1}$, quelle que soit l'isomérie, α ou β, du groupe acétoxy. Les bandes décrites pour les monoacétoxystéroïdes se trouvent, avec tous leurs caractères, dans le spectre des di- ou triacétoxystéroïdes.

*Discussion.* — Les deux bandes, à 680-625 et 620-595 cm$^{-1}$, sont présentes dans le spectre d'autres acétates : acétate de cyclohexyle (652 et 610 cm$^{-1}$), acétate de phényle (668 et 597 cm$^{-1}$) et acétate d'isopropényle (640 et 604 cm$^{-1}$), acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isopropyle, d'isobutyle et d'isoamyle (640 et 610 cm$^{-1}$), mais n'apparaissent

pas dans celui d'autres esters : formiates, propionates, butyrates, phénylacétates. Elles semblent donc caractéristiques du groupe acétoxy.

TABLEAU I.

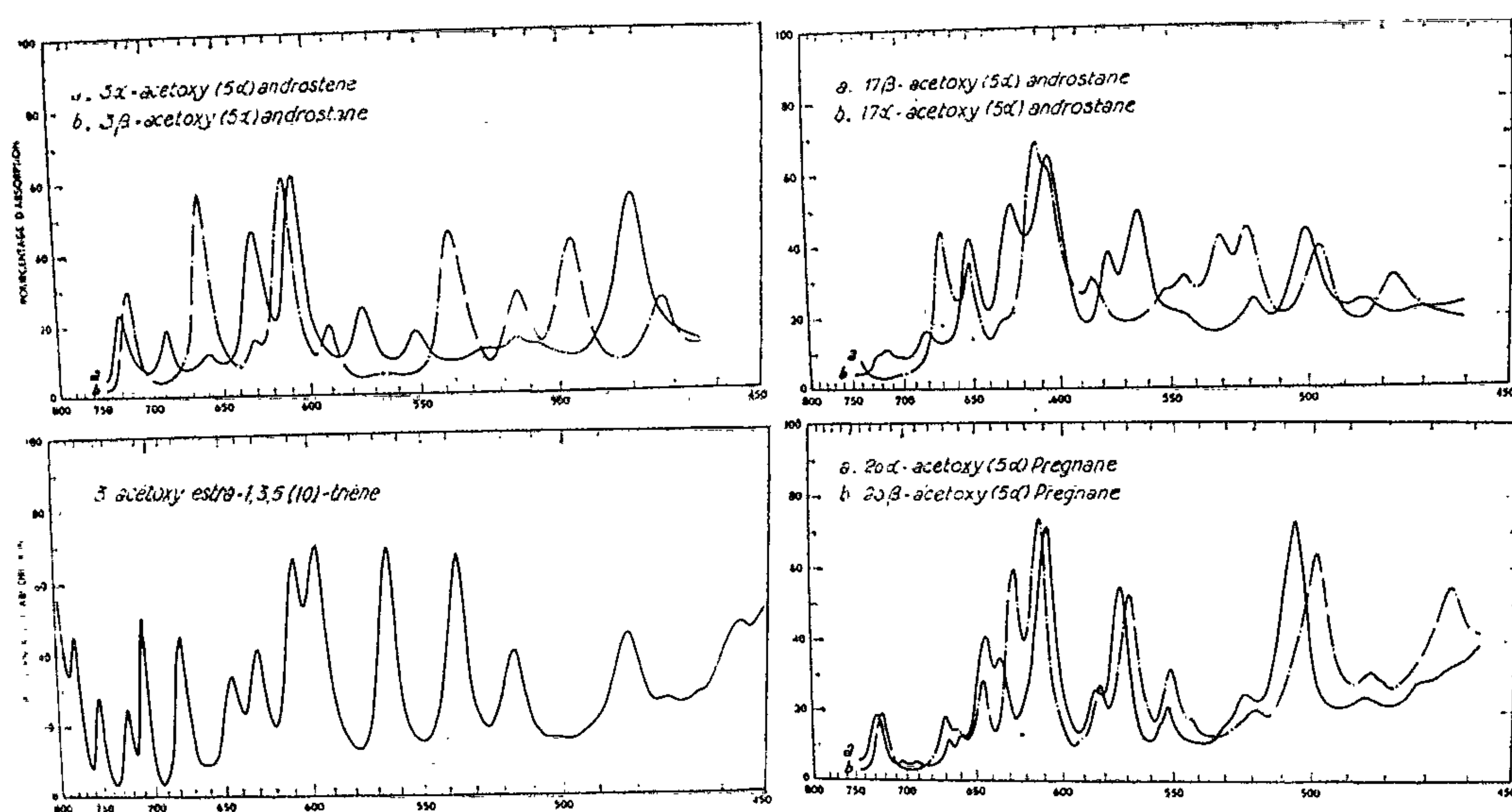
*Fréquences caractéristiques des acétoxystéroïdes.*

| Composés. | Nombres d'onde ($cm^{-1}$). | | | Origines (*). |
|---|---|---|---|---|
| 3β-acétoxy (5α)-androstane | 663 | – | 612 | |
| 3α-acétoxy (5α)-androstane | – | 630 | 608 | |
| 3α-acétoxy (5β)-androstane | 666 | – | 612 | *e* |
| 3β-acétoxy (5β)-androstane | – | 635 | 612 | |
| 3β-acétoxy androsta-5-ène | 665 | – | 612 | |
| 3β-acétoxy androsta-5.7-diène | 669 | – | 613 | *a* |
| 3α-deutéro 3β-acétoxy (5α)-androstane | 652 | – | 612 | |
| 3β-acétoxy (5α)-pregnane | 668 | – | 611 | |
| 3β-acétoxy (5β)-pregnane | – | 636 | 612 | |
| 3β-acétoxy pregna-5-ène | 662 | – | 616 | *e* |
| 3β-acétoxy (5α)-cholestane | 662 | – | 608 | |
| 3α-acétoxy (5α)-cholestane | – | 628 | 612 | |
| 3β-acétoxy cholesta-5-ène | 660 | – | 615 | |
| 3α-acétoxy cholesta-5-ène | – | 631 | 617 | *d* |
| 3β-acétoxy cholesta-5.7-diène | 668 | – | 612 | *a* |
| 24-éthyl 3β-acétoxy (5α)-cholestane | 670 | – | 612 | |
| 24-éthyl 3α-acétoxy (5α)-cholestane | – | 629 | 609 | |
| 24-éthyl 3β-acétoxy cholesta-5-ène | 668 | – | 612 | |
| 24-éthyl 3β-acétoxy cholesta-5.22-diène | 672 | – | 614 | |
| Acétate de tigogenine | 667 | – | 612 | *e* |
| » smilagenine | – | 632 | 608 | |
| » diosgénine | 668 | – | 612 | |
| » sarsasapogenine | – | 632 | 609 | |
| 4.4-diméthyl 3β-acétoxy cholesta-5-ène | 670 | – | 608 | |
| 4.4.14-triméthyl 3β-acétoxy (5α)-cholesta-8.24-diène | 660 | – | 612 | |
| 4.4.14-triméthyl 3α-acétoxy (5α)-cholesta-8.24-diène | – | 639 | 612 | *d* |
| 3β-acétoxy cholesta-4-ène | 664 | – | 618 | |
| 3-acétoxy estra-1.3.5(10)-triène | 678 – | – | – 598 | *a* |
| 17β-acétoxy (5α)-androstane | 670 | – | 612 | *c* |
| 17α-acétoxy (5α)-androstane | – | 629 | 608 | *b* |
| 17β-acétoxy (5α)-androsta-3-ène | 668 | – | 616 | |
| 17β-acétoxy (5β)-androsta-3-ène | 668 | – | 618 | *a* |
| 3-méthyl 17β-acétoxy (5α)-androsta-2-ène | 668 | – | 609 | *c* |
| 20α-acétoxy (5α)-pregnane | – | 642 | 609 | |
| 20β-acétoxy (5α)-pregnane | – | 648 | 612 | *b* |

(*) *a*, Centre de Recherche Roussel-Uclaf (M. L. Velluz); *b*, collection de stéroïdes de référence (M. W. Klyne); *c*, M. Jacques, Collège de France; *d*, M. G. H. R. Summers, Université de Swansea; *e*, préparé ou purifié dans notre laboratoire.

Ainsi, entre 680 et 450 $cm^{-1}$, le spectre des acétoxystéroïdes peut être divisé en trois régions. Dans la première (680-620 $cm^{-1}$), apparaît, entre autres, une bande dont la fréquence dépend de l'orientation de l'acétoxy;

la seconde (620-590 $cm^{-1}$) présente une bande spécifique de ce groupe fonctionnel; la troisième (590-450 $cm^{-1}$) est constituée de bandes propres à chaque stéroïde.




(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) R. N. Jones, V. Z. Williams, M. J. Whalen et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2024.

(2) R. N. Jones et F. Herling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1152.

(3) MM. L. Velluz, W. Klyne, J. Jacques et G. H. R. Summers ont mis à notre disposition la plupart des stéroïdes étudiés dans cette Note.

*(Service de Spectrophotométrie infrarouge* R 217, *Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.)*

PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — *Origine de la photocoloration du fluorogermanate de magnésium et de l'accroissement, sous l'action des radiations ultra-violettes, de la photoconductibilité de cette substance.* Note (*) de MM. **Georges Déjardin, Joseph Janin** et **Maurice Dailler**, transmise par M. Louis Néel.

La photoconductibilité du fluorogermanate de magnésium, observée sur une couche de ce produit blanc pulvérulent ([1]), s'accroît régulièrement jusqu'à saturation lorsque la couche est exposée en permanence, *dans le vide*, au rayonnement d'une lampe à mercure à haute pression. Une irradiation subséquente en présence d'*air* à la pression atmosphérique, ou d'*oxygène* sous une pression supérieure à 1 mm de mercure, ramène progressivement la couche à son état initial. L'examen du spectre de réflexion diffuse montre que l'irradiation dans le vide produit une altération superficielle se traduisant par une coloration brunâtre (photocoloration), qui disparaît pratiquement au cours de l'exposition dans l'air ou l'oxygène (blanchiment optique). Ces effets réversibles ont été attribués à la libération ou à la fixation d'oxygène par les grains exposés au rayonnement. Afin de s'en assurer, on a étudié directement la photodésorption et la photosorption de l'oxygène par des couches du produit considéré.

Dans le premier cas, on a utilisé une cellule de pyrex qui, avec une jauge de Pirani, constitue une enceinte de 100 cm$^3$ raccordée à la canalisation de vide. La cellule comporte, en face d'une fenêtre de quartz, un appendice conique dont la paroi interne est recouverte d'une couche bien uniforme s'étendant sur 40 cm$^2$. Cette couche peut être exposée au rayonnement d'une lampe à mercure de 125 W à haute pression, l'éclairement énergétique moyen étant, pour l'ultraviolet ($\lambda \leq 3\,650$ Å), de l'ordre du milliwatt par centimètre carré. Avant l'irradiation, on commence par faire le vide et par porter la couche à plusieurs reprises (chaque fois pendant 30 mn) à une température (100°C environ) bien inférieure à celle qui produirait une légère décomposition de la substance. Après ces chauffages successifs, entre lesquels les pompes continuent à fonctionner, on sépare l'enceinte de la canalisation et l'on constate que, pendant plusieurs heures, la pression indiquée par la jauge reste de l'ordre de $10^{-4}$ mm de mercure.

Lorsque la couche ainsi dégazée est soumise à l'action *continue* du rayonnement, la pression dans l'enceinte *croît* à peu près linéairement avec le temps, du moins jusqu'à 60 h. Au début de l'irradiation, on observe souvent, par suite de l'insuffisance du dégazage initial, une élévation plus rapide de la pression. Indépendamment de cette *faible* perturbation, la pente de la droite varie notablement d'une couche à l'autre. Avec deux couches différentes, on a obtenu, après une cinquantaine d'heures, des pressions voisines de $2.10^{-1}$ mm de mercure. La saturation n'a pas été atteinte, même en prolongeant certaines expositions au-delà de 100 h. A l'aide de grilles étalonnées,

permettant de réduire l'éclairement dans des rapports connus, on a trouvé que la pression obtenue dépend approximativement de l'énergie reçue par la couche. En interposant divers filtres entre la lampe et la cellule, on a montré que, *comme pour la photocoloration*, les radiations les plus actives sont au-dessous de 2 600 Å, l'efficacité relative diminuant rapidement quand la longueur d'onde croît et devenant extrêmement faible au-delà de 3 000 Å (un effet perceptible a été décelé avec la forte radiation 3 650 Å du mercure). Au contraire, *pour l'exaltation de la photoconductibilité*, l'efficacité demeure importante entre 2 600 et 3 200 Å.

On a observé ensuite la fixation de l'oxygène par une couche *préalablement irradiée dans le vide* pendant 150 h. La jauge est alors remplacée par un manomètre dont les branches sont constituées par un tube incliné de 10° sur l'horizontale et par un réservoir dont la section est beaucoup plus grande. En employant le phtalate de dibutyle comme liquide manométrique, un déplacement de 1 mm du ménisque dans le tube incliné correspond à un écart de pression de $1,3.10^{-2}$ mm de mercure. Les deux branches du manomètre sont raccordées à la cellule et à la canalisation de vide. Après avoir rempli d'oxygène, sous une pression de 20 mm de mercure, l'ensemble du dispositif, on le sépare de la canalisation et l'on isole la portion communiquant avec le tube incliné. Dans ces conditions, une baisse de la pression dans l'enceinte de 150 $cm^3$ constituée par la cellule et le réservoir du manomètre entraîne un déplacement de l'extrémité de la colonne liquide. Si la couche n'est pas exposée au rayonnement, on ne constate qu'une « dérive » extrêmement lente du manomètre, due vraisemblablement à une faible absorption de l'oxygène par le liquide, dans le réservoir de grande section.

Afin d'apprécier exactement l'effet du rayonnement, on a d'abord procédé par paliers, chaque exposition d'assez longue durée étant suivie d'une période pendant laquelle on continue à observer le manomètre, de manière à en contrôler la dérive et à tenir compte de l'échauffement du gaz. La pression de l'oxygène dans l'enceinte *décroît progressivement* lorsque la durée totale de l'exposition augmente. Pour une certaine couche, la diminution obtenue après 35 h d'irradiation est voisine de 1 mm de mercure. Il semble qu'on s'approche alors de la saturation, mais celle-ci n'a pas été observée avec une autre couche irradiée en permanence pendant 200 h et ayant donné lieu, après 35 h, à une baisse de pression presque trois fois moindre que la précédente. Quoi qu'il en soit, la photosorption de l'oxygène est *plus rapide* que le phénomène inverse (il en est de même du blanchiment optique et de l'affaiblissement de la photoconductibilité, comparés aux effets opposés).

Les résultats ont été vérifiés par des observations pondérales effectuées avec une balance de Mc Bain, constituée par un ressort hélicoïdal de silice fondue suspendu verticalement dans une enveloppe tubulaire à double paroi (température invariable). Une lame mince de 20 $cm^2$, recouverte de

fluorogermanate sur ses deux faces, est accrochée à l'extrémité inférieure du ressort; elle se trouve dans un cylindre en verre de quartz prolongeant l'enveloppe. Après avoir dégazé les couches, on peut les irradier en plaçant des lampes à mercure de part et d'autre du cylindre, de telle sorte que l'éclairement énergétique ($\lambda \leq 3\,650$ Å) soit environ 10 fois plus grand que dans les expériences déjà décrites. On a observé ainsi la photodésorption dans le vide, puis la photosorption de l'oxygène introduit dans l'appareil sous une pression de 16 cm de mercure. L'ordre de grandeur des variations du poids de la lame est en bon accord avec celui des pressions ou des baisses de pression obtenues avec les autres dispositifs, compte tenu des durées d'exposition et des éclairements. Par exemple, on a observé un accroissement de poids de 0,7 mg après 30 h d'irradiation dans l'oxygène.

Ainsi, le comportement d'une couche de fluorogermanate, du point de vue de la photoconductibilité et de l'absorption sélective de la surface, dépend étroitement de la quantité d'oxygène absorbée par les grains. Cependant, la photodésorption et la photosorption de ce gaz se rapprochent davantage, par leurs caractères, de la photocoloration et du blanchiment optique. Ces effets sont donc probablement liés au même processus électronique. On peut supposer, par exemple, que l'irradiation dans le vide produit des paires électron-trou, et que les trous se déplacent vers la surface des grains où ils neutralisent des ions négatifs d'oxygène, en permettant au gaz absorbé sous cette forme de se dégager. Les électrons se fixeraient dans certains défauts du cristal (tels que des lacunes d'ions négatifs d'oxygène ou de fluor) en donnant naissance à des centres de couleur. Au cours de l'exposition ultérieure en présence d'oxygène, l'action directe ou indirecte (par l'intermédiaire de paires électron-trou) du rayonnement sur ces centres ferait disparaître la coloration et libérerait les électrons responsables de la « chimisorption » du gaz. L'exaltation de la photoconductibilité par irradiation dans le vide peut résulter, du moins partiellement, de l'abaissement des barrières de potentiel, par suite de la désorption de l'oxygène. En outre, les niveaux correspondant aux centres de couleur, étant alors occupés, ne fixeraient plus d'électrons susceptibles de contribuer au photocourant.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 400 et 255, 1962, p. 1601; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 7, 1962, p. 70.

(*Institut de Physique générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude, en fonction de la pression, de la raie de résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène gazeux pur ou perturbé par de l'azote.* Note (*) de MM. **Gérard Widenlocher, Élie Dayan** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

La position et la largeur de la raie R. M. N. de la molécule $H_2$, à faible pression ont été déterminées précédemment (1). Dans le présent travail, les auteurs étudient l'influence de la pression sur la largeur de la raie de l'hydrogène à l'état gazeux pur ou dilué dans l'azote. Dans le cas de l'hydrogène pur, le temps de relaxation $T_1$ est proportionnel à la densité, comme le prévoit la théorie d'Abragam.

Le temps de relaxation $T_1$ spin-milieu du proton a déjà été mesuré par la méthode des échos de spin pour les mélanges de $H_2$ avec d'autres gaz, en fonction de la pression et de la température [(2), (3), (4)]. Nous avons été amenés à reprendre ces mesures par détermination de la largeur de raie en utilisant la méthode d'absorption de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), ceci pour les raisons suivantes : d'une part notre appareillage permet d'étendre le domaine des pressions à des valeurs qui n'avaient pu être atteintes antérieurement en R. M. N.; d'autre part, la sensibilité des mesures se prête bien à l'étude des faibles dilutions, qui est la plus exploitable par la théorie; enfin, la méthode fournit, en même temps, le déplacement chimique ($\delta$) de la molécule $H_2$.

A cet effet, nous avons utilisé des spectromètres Varian 60 MHz à haute résolution (modèles H.R 60 et A 60); l'échantillon, introduit dans la sonde, se trouve ainsi constitué : le gaz est comprimé dans un tube de pyrex (diamètre extérieur : 5 mm; diamètre intérieur : 2 mm), fermé à l'extrémité supérieure par un petit robinet à pointeau en métal amagnétique, la pression de remplissage étant mesurée au préalable à l'aide d'un manomètre de précision. Ce procédé permet de faire tourner l'échantillon, donc d'utiliser l'appareil dans des conditions normales; dans le cas de l'hydrogène, l'expérience montre que la rotation n'affine pas le signal.

Les mesures ont été effectuées à température ambiante jusqu'à une pression de 80 bars, le déplacement chimique $\delta$, par rapport au tétraméthylsilane (T. M. S.), s'obtient en substituant le tube de référence à l'échantillon gazeux. Nous avons employé de l'hydrogène pur (99,998 %) et de l'azote (type R de la Société l'Air Liquide).

Les temps de relaxation $T_1$ ont été obtenus par la détermination des largeurs ($\Delta\nu$) à mi-hauteur du signal de résonance, à partir de la relation $T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1}$, en admettant que les temps de relaxation longitudinal ($T_1$) et transversal ($T_2$) sont égaux [(5), (6)].

La courbe (*fig.* 1) représente les variations de $T_1$, en fonction de la densité de l'hydrogène pur [les correspondances bars-amagats ont

été tirées des tables de Michels [7]]; la linéarité permet de déduire $T_1/\rho = 0{,}13 \pm 0{,}01$ ms/amagat. Ainsi, dans ce domaine de pressions modérées, on obtient conformément à la théorie d'Abragam [8] : $T^{-1} = 2{,}74 . 10^{+12}\,\tau_c$, où le temps de corrélation $\tau_c$ est inversement proportionnel à la densité. D'après nos résultats, $\tau_c = 2{,}80 . 10^{-10}$ à 10 amagats

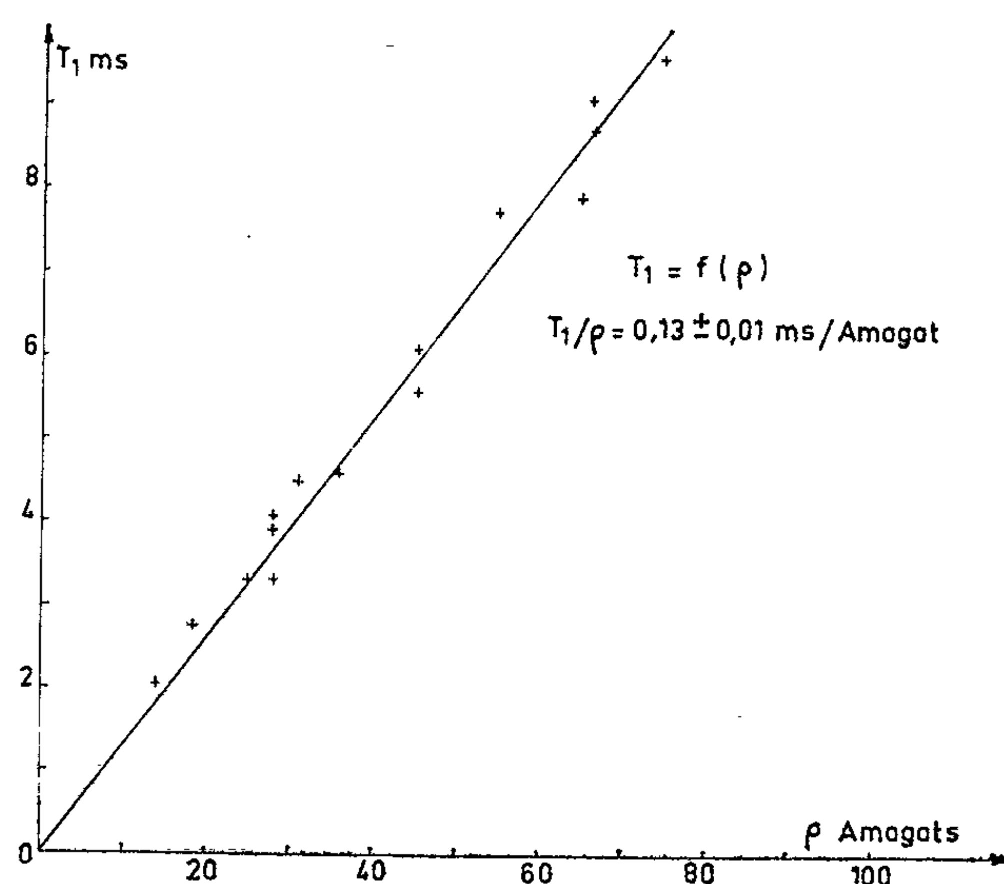



Fig. 1.

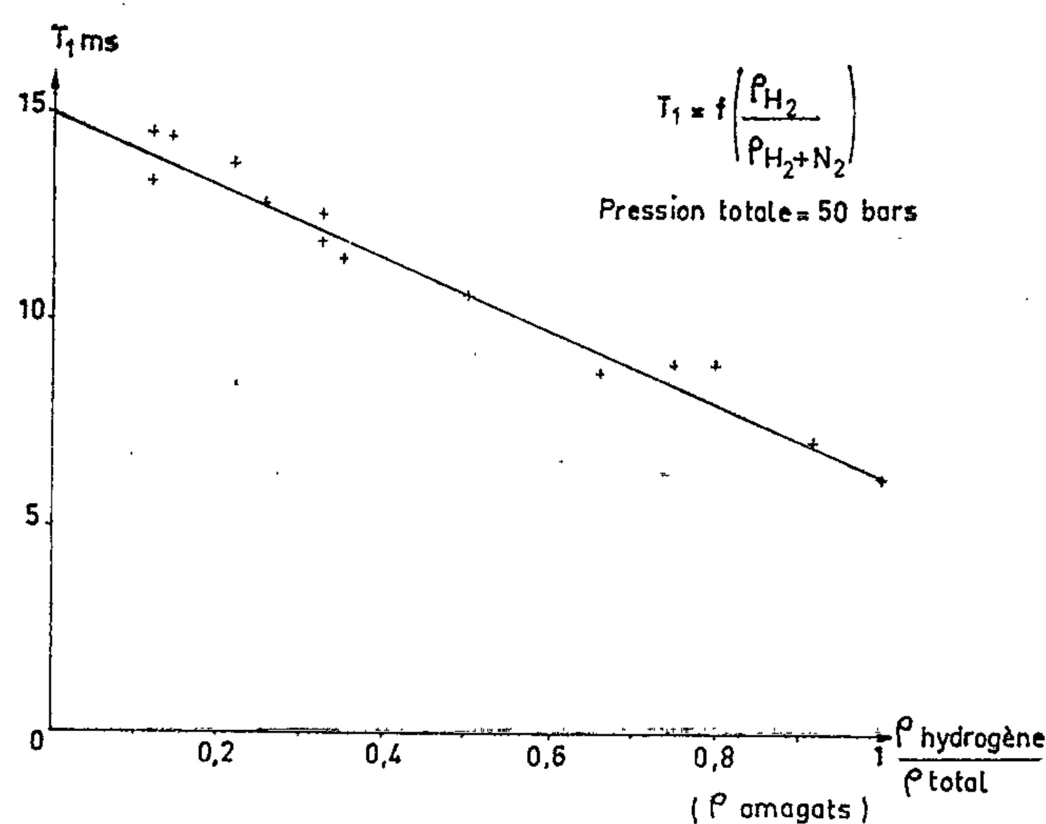



Fig. 2.

et à 25°C; remarquons que cette valeur est supérieure à celle du temps de collision ($\tau$), défini par la théorie cinétique des gaz dans les mêmes conditions de température et de pression : $\tau = 10^{-11}$.

La figure 2 donne la variation de $T_1$ en fonction du pourcentage (rapport des densités en unités amagats) pour les mélanges hydrogène-azote, correspondant à une pression totale d'environ 50 bars. Nous avons déduit

de ces derniers résultats la courbe (*fig.* 3) représentant les valeurs de $T_1/\rho$ ($\rho$ densité en amagats de l'hydrogène) en fonction du pourcentage d'hydrogène; nous avons également porté sur ce graphique les valeurs expérimentales ($T_1/\rho$), données par D. L. Williams [3], qui sont limitées à une dilution de 50 %.

Les valeurs de $T_1$ sont linéaires en fonction des pressions partielles d'hydrogène et d'azote, et également de la pression totale :

$$T_1 = C_{H_2} P_{H_2} + C_{N_2} P_{N_2},$$

relation déjà mise en évidence par Johnson et Waugh [9] à 15 atm.

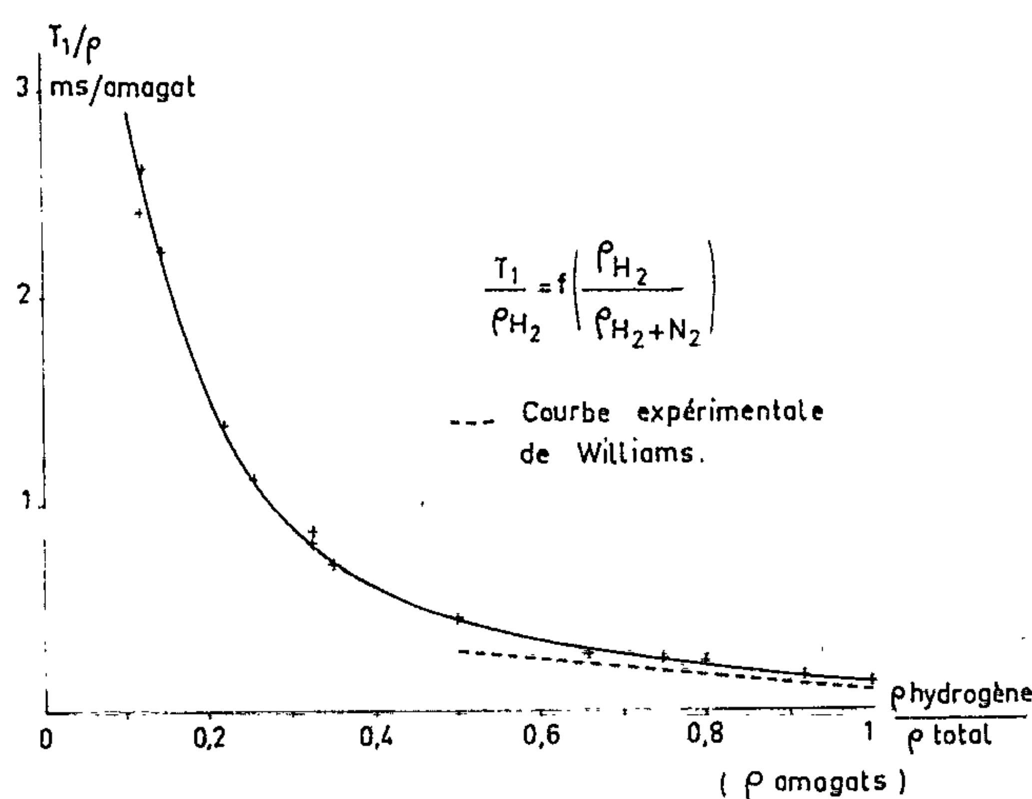



Fig. 3.

D'après la figure 3, nous notons une certaine différence par rapport aux valeurs de $T_1/\rho$ obtenues par Williams; par contre, nous obtenons une courbe ayant même allure que la nôtre, à l'aide des valeurs de $T_1/\rho$ calculées à partir des variations de $T_1$, données par Waugh pour une pression totale de 15 atm [2].

En ce qui concerne la position de la raie de la molécule $H_2$, nous n'avons pas noté de déplacement dans la limite des pressions utilisées (de 10 à 80 bars) et aux erreurs d'expérience près : soit $\delta = (4{,}23 \pm 0{,}13).10^{-6}$ par rapport au T. M. S.

La perturbation par l'azote, dans les conditions ci-dessus, ne modifie pas la position de la raie.

Cette observation sera utile pour rendre compte de l'écart existant entre la valeur théorique calculée par M^lle F. Cabaret [10] et la valeur expérimentale obtenue dans les travaux antérieurs [(1), (11)].

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) M. Chaigneau, E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2597.

(2) J. S. Waugh et C. S. Johnson Jr., Comm. privée, *Colloque Faraday*, 1962.

(3) D. L. Williams, *Can. J. Phys.*, 40, 1962, p. 1027.

([4]) M. Lipsicas et M. Bloom, *Can. J. Phys.*, 39, 1961, p. 881.
([5]) N. Bloembergen, E. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.
([6]) J. A. Pople, W. G. Schneider et J. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Mc Graw Hill, New York, 1959, p. 216.
([7]) A. Michels, V. de Graaf, T. Wassenaar, J. M. H. Levelt et P. Louwerse, *Comm. of the Van der Waals Fund*, n° 160.
([8]) A. Abragam, *Les principes du Magnétisme nucléaire*, Bibliothèque des Sciences et Techniques nucléaires, 1961, chap. VIII.
([9]) C. S. Johnson Jr. et J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2266.
([10]) M^lle F. Cabaret, *Thèse*, Paris, 1963.
([11]) H. A. Thomas, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 901.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Catalyse sur semi-conducteurs organiques.* Note (*) de M. **Robert Sallé**, Mme **Jacqueline Gallard** et M. **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

Par les quelques exemples exposés dans cette Note, nous montrons que nous disposons d'un certain nombre de tests catalytiques permettant d'étudier et de généraliser l'action de divers types de semi-conducteurs organiques.

Il a été montré récemment que le polyacrylonitrile pyrolysé, semi-conducteur organique entrant dans la classe des polymères à longues chaînes conjuguées, est un catalyseur de la décomposition de l'acide formique (1) et du protoxyde d'azote (2). La question se pose de savoir s'il existe un rapport entre certains facteurs électroniques caractéristiques des semi-conducteurs organiques et leurs propriétés catalytiques. Avant de tenter de répondre à cette question, il était intéressant de montrer que d'autres polymères semi-conducteurs organiques présentent des propriétés catalytiques semblables, et de rechercher d'autres réactions catalysées par ces mêmes produits.

Nous avons étudié les propriétés catalytiques non seulement des polymères synthétisés dans nos laboratoires, mais aussi de diverses phtalocyanines dont les propriétés électriques (résistivité, énergie de saut, coefficient de Seebeck) sont connues (3).

On a comparé l'activité des nouveaux produits vis-à-vis du protoxyde d'azote à celle d'un catalyseur classique, l'oxyde de nickel vert (commercial).

Préparation et définition des masses de contact. — Avant utilisation en catalyse, l'étude de la stabilité thermique des échantillons a toujours été effectuée sous vide au moyen d'une thermobalance et leur surface spécifique mesurée par la méthode de B. E. T.

Les phtalocyanines (4), le polybenzimidazole (7), le « polyacène-quinone » (anhydride pyromellitique et anthracène) (7), les condensats de polyisoprène-benzoquinone et polyisoprène-chloranil (5), le polyacrylonitrile (PAN) pyrolysé (2) ont été préparés selon les méthodes données par les auteurs respectifs. De plus, le PAN a été pyrolysé à 350°C à l'air ou en atmosphère d'argon.

Résultats. — 1° *Décomposition du protoxyde d'azote par les semi-conducteurs organiques.* — Toutes les déterminations expérimentales ont été effectuées suivant une technique décrite précédemment (2). Les conditions sont telles que le taux de conversion ne dépasse pas quelques pour-cent afin d'éviter l'empoisonnement éventuel du catalyseur par l'oxygène formé.

TABLEAU I.

*Décomposition du protoxyde d'azote.*

| Produit. | Surface. | Activité g. | Activité m². |
|---|---|---|---|
| PAN (air) | 43 | 128 | 3 |
| PAN (argon) | 3 | 1 840 | 610 |
| Phtalocyanine libre | 36 | 360 | 10 |
| Phtalocyanine de cuivre | 7,5 | 44 | 6 |
| Polybenzimidazole | 1 | 300 | 300 |
| Polyacène-quinone | 90 | 980 | 11 |
| Polyisoprène-chloranil | 1,6 | 640 | 400 |
| NiO vert | 5,7 | 890 | 156 |

L'ensemble de nos résultats est porté sur le tableau I. L'activité des catalyseurs y est exprimée en unités arbitraires. On peut observer que trois des composés étudiés ont une activité catalytique nettement supérieure à celle de l'oxyde de nickel. Le PAN air est beaucoup moins actif que le PAN argon. Nous avons, du reste, pu mettre en évidence une influence marquée de l'oxygène sur les propriétés électroniques et l'activité catalytique d'un polyacrylonitrile pyrolysé sous courant d'argon ([6]).

2° *Autres réactions catalysées par les composés organiques semi-conducteurs.* — Outre la décomposition du protoxyde d'azote, nous avons trouvé que des réactions de déshydrogénation, déshydratation, isomérisation et oxydation étaient catalysées par les semi-conducteurs organiques étudiés.

DÉSHYDROGÉNATION ET DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS. — Après avoir montré que le cyclohexanol et l'isopropanol sont à la fois déshydrogénés et déshydratés à 250°C par le polyacrylonitrile pyrolysé, nous avons systématiquement étudié la décomposition du cyclohexanol, dans des conditions expérimentales déterminées, en présence de divers catalyseurs.

Pour comparer l'activité catalytique des différentes masses de contact, nous avons étudié la décomposition du cyclohexanol à 350°C. Le débit de vapeur était de 6 ml/mn, le réacteur de dimension réduite permettait de n'utiliser que 1 g de catalyseur.

Sur le tableau II sont portées les valeurs expérimentales donnant les taux de déshydrogénation et de déshydratation. On constate que l'activité et la sélectivité des différents produits varient dans de larges mesures.

TABLEAU II.

*Décomposition du cyclohexanol.*

| Produit. | Surface (m²). | T (°C). | Poids (g). | $H_2$ (%). | $H_2O$ (%). | $H_2$ (%/m²). | $H_2O$ (%/m²). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PAN (argon) | 3 | 346 | 1,26 | 1,0 | 1,4 | 0,26 | 0,37 |
| Polyacène-quinone | 91 | 342 | 1 | – | 21 | – | 0,23 |
| Polybenzimidazole | 1 | 348 | 1,3 | 0,7 | 2,2 | 0,54 | 1,7 |
| Polyisoprène-chloranil | 1,6 | 355 | 0,53 | 2 | 7,4 | 2,4 | 8,8 |
| Polyisoprène-benzoquinone | < 1 | 350 | 1,29 | 11,2 | 7 | – | – |

Les résultats concernant l'isopropanol sont similaires.

ISOMÉRISATION DU BUTÈNE. — L'étude est effectuée en régime dynamique, sous faible débit de gaz (2 ml/mn environ). Le catalyseur (1 g environ) est maintenu à la température de 300°C. Les produits de l'isomérisation, cis et trans-butène-2 sont analysés par chromatographie gazeuse.

Nous avons obtenu un taux de conversion de 5 % pour le polyacrylonitrile pyrolysé à l'air à 350°C, de 6 % pour le polyacène-quinone, 2,3 % pour le polycondensat de polyisoprène-quinone et nul pour le polybenzimidazole.

OXYDATION DE LA TÉTRALINE. — On a fait barboter de l'oxygène dans un ballon contenant un mélange de 50 ml de tétraline et 1 g de polyacrylonitrile. Nous avons obtenu de la tétralone et montré que l'action du catalyseur était de décomposer les hydroperoxydes formés par autooxydation.

CONCLUSION. — L'éventail des réactions présenté permet d'étudier la sélectivité de l'action catalytique des polymères. Cette action apparaît comme assez générale et n'est donc pas un fait isolé. On peut affirmer qu'il s'agit d'une nouvelle classe de catalyseurs.

Les produits présentent tous des structures conjuguées et fournissent un signal en résonance paramagnétique électronique ([6]), il a été montré [([1]), ([3]), ([8])] aussi que, au moins certains d'entre eux sont semi-conducteurs. Il s'agit là de propriétés électroniques particulières qui sont, sans doute, liées au mécanisme fondamental de leur pouvoir catalytique.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) E. C. DOKUKINA, C. ROGINSKII, M. SAKAROV, A. TOPCHIEFF, M. A. GEIDERIX, B. DAVIDOV et A. KRENTZEL, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 137, 1961, p. 893.

(2) J. GALLARD et PH. TRAYNARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3529.

(3) *Cf.* par exemple : P. E. FIELDING et F. GUTMAN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 411.

(4) LINSTEAD et coll., *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1157.

(5) F. DAWANS et P. TEYSSIÉ, Brevet n° 903.598, 10 juillet 1962.

(6) M. NECHTSCHEIN, J. GALLARD et PH. TRRAYNARD, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(7) H. VOGEL et C. S. MARVEL, *J. Polym. Sc.*, *L*, 1961, p. 511.

(8) H. A. POHL et E. H. ENGELHARDT, *J. Chem. Phys.*, 66, 1962, p. 2085.

(*Laboratoire de l'Institut Français du Pétrole* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

THERMOCHIMIE. — *Mesure directe de chaleurs d'oxydation, à* 800°C. Note (*) de MM. **Paul Gerdanian, Francis Marucco** et **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les mesures ont été effectuées avec un microcalorimètre Ed. Calvet, l'appareil étant étalonné à 800°, au moyen d'une réaction chimique, l'oxydation directe du cuivre en oxyde cuivreux $Cu_2O$. Il a ensuite été procédé à la mesure de la chaleur de formation, à 800°, de l'oxyde d'uranium $UO_2$.

L'étude thermodynamique des composés non stœchiométriques est actuellement limitée par le manque de précision des données dont on dispose. En ce qui concerne les oxydes, notamment, la seule fonction thermodynamique directement accessible à l'expérience est le potentiel chimique instantané de l'oxygène $\mu_{O_2}$ dans la phase considérée, et c'est des valeurs de cette seule grandeur qu'on doit ensuite déduire les entropies et les enthalpies spécifiques de l'oxygène $s_{O_2}$ et $h_{O_2}$ pour les diverses compositions.

Or, compte tenu des difficultés que comporte la mesure des potentiels chimiques de l'oxygène, on constate que les grandeurs dérivées entropies et enthalpies qu'on en déduit ne sont pas connues avec une précision suffisante pour qu'il soit possible de faire un choix parmi les différents modèles qu'on peut imaginer pour représenter la constitution de ces composés non stœchiométriques.

Un progrès notable pourrait, pensons-nous, être réalisé dans ce domaine si l'on arrivait à mesurer directement les enthalpies spécifiques $h_{O_2}$ en fonction de la composition. C'est ce que nous nous proposons d'entreprendre pour le protoxyde de fer non stœchiométrique, à l'aide du microcalorimètre à haute température Ed. Calvet. L'appareil dont nous disposons étant un prototype, il convenait d'effectuer une étude systématique de ses possibilités, afin d'établir le protocole expérimental à suivre pour obtenir la meilleure précision possible dans les conditions de sensibilité et de température (800°C) imposées par les expériences prévues sur le protoxyde de fer.

La précision des mesures effectuées avec un microcalorimètre est essentiellement fonction de la stabilité de son zéro. Or, les facteurs perturbateurs semblent extrêmement divers et, dans notre appareil, le zéro subit toujours de lentes fluctuations. De ce fait, la précision des mesures diminue lorsque la durée des expériences augmente; mais, fort heureusement, certaines réactions d'oxydation se sont montrées suffisamment rapides à 800°C pour permettre des mesures reproductibles.

Pour l'étude de ce calorimètre, nous avons tout d'abord effectué des mesures de quantités de chaleur produites par effet Joule. Le rapport $r$ de la déviation du galvanomètre à la puissance fournie s'est montré

indépendant de cette puissance et ce rapport *r* a pu être déterminé à 0,2 % près (intervalle de confiance à 95 % obtenu à partir de 24 essais). Ces résultats sont importants pour ce qui concerne la fidélité de l'appareil. Nous ne les avons cependant pas utilisés pour étalonner le calorimètre, car un bon étalonnage électrique est difficile à mettre en œuvre et, de plus, reste souvent sujet à caution ([1]). Nous avons préféré nous servir d'une réaction chimique se déroulant dans les mêmes conditions que les expériences à effectuer sur le FeO. La réaction de formation de l'oxyde cuivreux $Cu_2O$ par oxydation du cuivre par l'oxygène s'est montrée bien convenir. La technique opératoire est simple; nous envoyons successivement des petites quantités d'oxygène, de l'ordre du milligramme, et parfaitement connues, sur une masse de cuivre de l'ordre du gramme, cuivre obtenu par réduction de l'oxyde CuO, placé dans le tube laboratoire en silice.

La réaction est extrêmement rapide, et il se forme exclusivement du $Cu_2O$. L'état d'équilibre correspond en effet à la présence simultanée de $Cu_2O$ et de cuivre métallique en excès et nous pensons avoir atteint cet état lorsqu'il n'y a plus de dégagement de chaleur. Si d'ailleurs il subsistait une petite quantité de Cu O, nous devrions observer en fin de réaction une pression d'oxygène de quelques millimètres de mercure, correspondant à la pression de dissociation du CuO à 800°; or, invariablement, les pressions résiduelles étaient de l'ordre de $10^{-3}$ mm de mercure. Ces considérations thermodynamiques ont d'ailleurs été confirmées par l'analyse aux rayons X des produits formés. Ce mode d'étalonnage s'est montré très facile à mettre en œuvre et, le dispositif une fois en place, il est possible d'effectuer plusieurs mesures par jour.

En utilisant la chaleur de formation étalon du $Cu_2O$ déterminée par D. Balesdent ([2]), les chaleurs spécifiques du cuivre ([3]), de l'oxygène ([4]) et du $Cu_2O$ ([5]), il est facile de calculer la chaleur de formation du $Cu_2O$ à 800°C. Ceci nous permet de calculer les quantités de chaleur dégagées à chaque introduction d'oxygène. Le rapport $\rho$ de la surface du thermogramme à la quantité de chaleur correspondante a été trouvé constant à 0,5 % près (intervalle de confiance à 95 % déterminé à partir de 21 essais). Il lui correspond une sensibilité de $2{,}235.10^{-4}$ cal/s.mm. Il est remarquable que ce rapport $\rho$ ne soit pas sensible à de légères modifications du tube laboratoire, et en particulier à la qualité des contacts entre celui-ci et la cellule où se fait la réaction.

Le calorimètre ainsi étalonné à 800°C, nous avons déterminé la chaleur de formation de l'oxyde d'uranium $UO_2$ par oxydation directe de l'uranium métallique, en formant cet oxyde dans les mêmes conditions que précédemment. Nous avons obtenu pour la chaleur de formation molaire à 800°C, $Q = 259{,}9$ kc à 0,9 % près (intervalle de confiance à 95 % déterminé à partir de 40 mesures). La connaissance des capacités calorifiques des constituants et des chaleurs de transformation de l'uranium ([6]) permet

d'en déduire la chaleur de formation étalon, $Q^0_{298} = 259{,}9$ kc à 0,9 % près. Cette dernière valeur est évidemment entachée des erreurs supplémentaires sur les capacités calorifiques, mais elle peut être confrontée avec la chaleur de formation étalon adoptée par Rand et Kubaschenski (7) : $Q^0_{298} = 259{,}0$ kc.

Il est à peu près certain qu'il serait possible de déterminer la chaleur de formation de $UO_2$ à 800°C avec plus de précision en se plaçant dans des conditions différentes de celles qui nous sont imposées par les expériences que nous désirons effectuer sur l'oxyde de fer. Le microcalorimètre possède en effet toute une gamme de sensibilités, et les fluctuations du zéro sont d'autant moins importantes qu'on travaille avec une sensibilité plus faible; elles sont également d'autant plus faibles que la température est moins élevée; il devrait donc suffire d'une part de travailler à plus basse température, d'autre part de diminuer la sensibilité de l'appareil et d'utiliser des quantités d'oxygène plus importantes. Aussi ne considérons nous pas ces mesures de la chaleur de formation de l'oxyde d'uranium $UO_2$ comme définitives.

(1) CALVET-PRAT, *Traité de Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(2) BALESDENT, *Thèse*, Nancy, 1962.
(3) K. K. KELLEY, *Contribution to the data on theoretical Metallurgy Bureau of Mines* 1934, Bull. 371.
(4) SPENCER-JUSTICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2311.
(5) WÖHLER-JOCHUM, *Z. Phys. Chem.*, A, 1933, p. 167-169.
(6) K. K. KELLEY, *Contribution to the data on theoretical Metallurgy Bureau of Mines*, 1949, Bull. 476.
(7) OLIVER-BAYOT, *Thermochemical properties of uranium compounds.*

(*Faculté des Sciences, Centre d'Orsay,*
*Laboratoire de Chimie thermodynamique.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de la structure superficielle de l'électrode de nickel et du pH de la solution électrolytique sur le comportement du nickel.* Note (*) de M. **Antonio Lopez-Lopez**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait que l'électrode de nickel peut fonctionner comme une électrode d'hydrogène, que le nickel a un grand pouvoir d'absorption pour l'hydrogène et que ses propriétés sont en relation avec son action catalytique.

Les différentes valeurs obtenues pour le potentiel normal du nickel ont pour cause tant l'état de surface des électrodes que le pH de la solution électrolytique et que l'influence mutuelle de l'état de surface sur le pH de l'électrolyte.

Les différentes déterminations du potentiel normal de nickel n'ont pas été faites au même pH, certains auteurs ayant négligé ce facteur. Ainsi Schoh [1] et Haring et Van den Bosche [2] ont fait leurs mesures dans des solutions de pH voisin de 7 tandis que Smits et de Bruyn [3], après une ébauche de calculs théoriques, ont opéré dans une solution de pH $> 3$. Ces auteurs ont constaté expérimentalement la tendance qu'a l'électrode de nickel à fonctionner comme une électrode d'hydrogène.

Colombier [4] a étudié l'influence du pH de la solution sur la valeur du potentiel normal du nickel. Il a employé dans ce but des électrodes de nickel : massif ou électrolytique ou réduit par l'hydrogène. Il a remarqué que ces électrodes ont toutes le même potentiel normal si on les soumet au préalable à une méthode adéquate de dégazage afin de les priver de l'hydrogène absorbé. Il a donc fait varier le pH de la solution électrolytique de $SO_4Ni$ et déterminé dans chaque cas le potentiel normal de l'électrode.

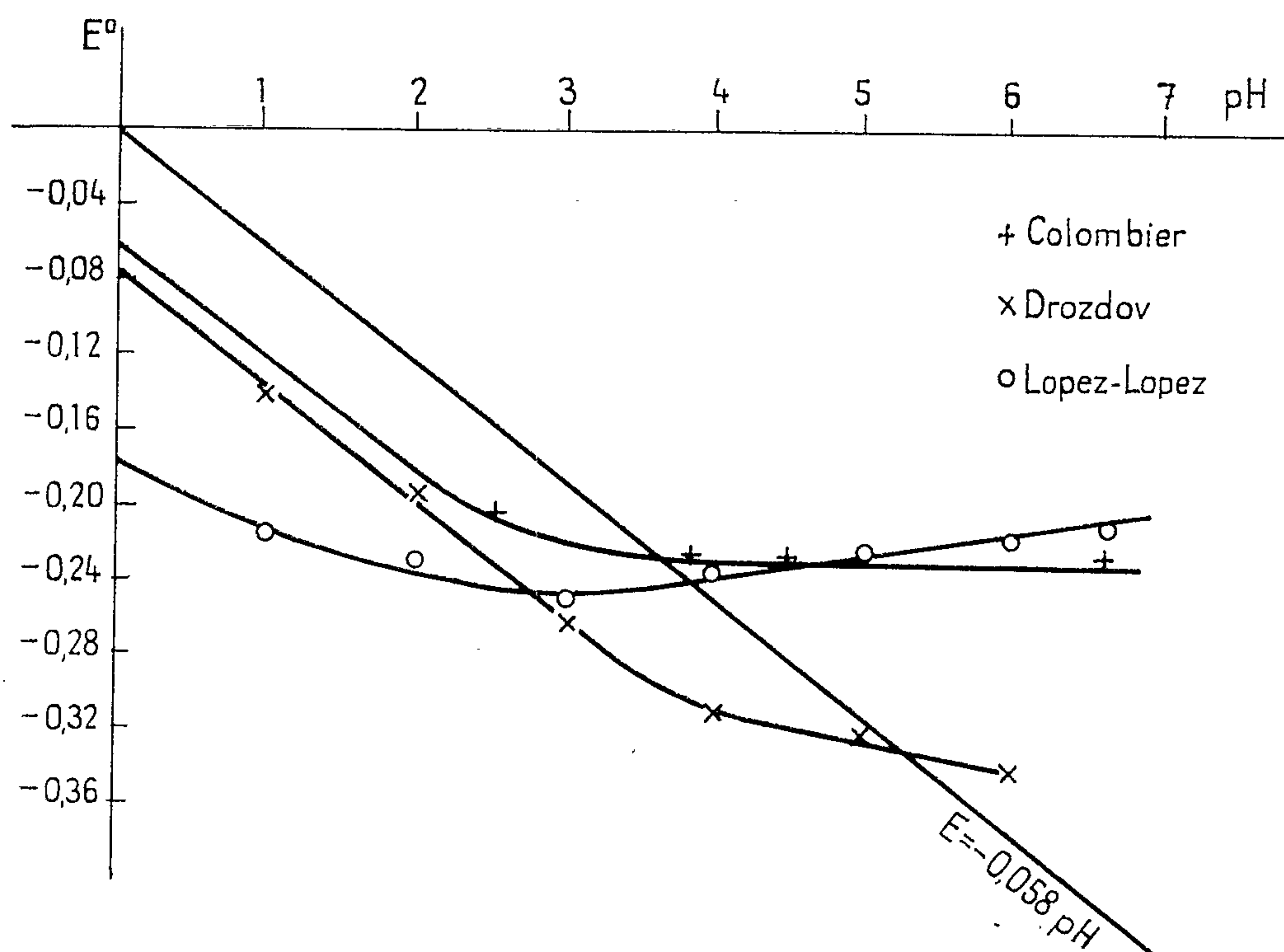
La figure (courbe Colombier) montre que pour des pH $< 4$ l'électrode de nickel fonctionne comme une électrode à hydrogène. La figure indique également que pour des pH compris entre 4 et 7, le potentiel normal reste constant. C'est donc dans ce domaine de pH qu'il convient de faire les mesures. Il semble toutefois que, dans ces conditions, l'oxydation superficielle subie par l'électrode de nickel tend à rendre son potentiel trop positif par suite d'une oxydation partielle.

Drozdov [5] a également étudié l'influence du pH de la solution sur le potentiel normal. Il a utilisé pour ce faire des électrodes de nickel actif obtenu par dépôt électrolytique.

La figure (courbe Drozdov) indique que les variations du potentiel normal en fonction du pH sont analogues à celles de Colombier, mais plus le pH croît, plus la valeur négative du potentiel normal de Drozdov s'écarte de celle de Colombier. En effet, celui-ci obtient pour $E_0$ du nickel : —0,227 V pour des pH compris entre 4 et 7 tandis que Drozdov obtient pour $E_0$ : — 0,310 V pour un pH 4, — 0,320 V pour un pH 5 et — 0,330 V pour un pH 6. Ces valeurs plus négatives s'expliquent par le fait que Drozdov

n'a pas effectué un dégazage préalable des électrodes qu'il utilise tandis que Colombier l'a fait.

Nous avons également déterminé [6] le potentiel normal du nickel en fonction du pH en utilisant une électrode de nickel polie par un procédé chimique. Le nickel est attaqué par un mélange de $NO_3H$, $SO_4H_2$, $CH_3COOH$ et $PO_4H_3$. La surface obtenue après polissage a un comportement électrochimique remarquablement uniforme. La figure (courbes Lopez-Lopez) contient également nos résultats. Nous avons considéré la valeur négative maximale de — 0,246 V obtenue pour un pH 3 comme le potentiel normal du nickel.




De la comparaison des trois courbes de la figure on peut tirer les conclusions suivantes :

1° La tendance qu'a l'électrode de nickel à fonctionner comme une électrode à hydrogène est mise en évidence.

2° Cette tendance est nettement marquée pour des électrodes de nickel obtenues à partir de méthodes comportant un dégagement simultané d'hydrogène qui est absorbé dans la masse du métal.

3° La tendance qu'a l'électrode de nickel à fonctionner comme une électrode d'hydrogène diminue lorsque l'électrode est dégazée. Pour ces électrodes, l'influence du dégazage est évidente pour des $pH \geq 4$. Pour de $pH < 4$ le dégazage est beaucoup moins efficace.

4° La tendance qu'a une électrode de nickel poli chimiquement à fonctionner comme une électrode d'hydrogène est beaucoup moins marquée

que dans le cas des électrodes de nickel contenant de l'hydrogène adsorbé. Son potentiel normal passe par un minimum négatif pour un pH 3. Il ne présente ni le palier horizontal de Colombier ni la courbe presque monotone de Droznov. Dans une atmosphère inerte et pour des pH compris entre 1 et 6, son potentiel normal n'est jamais inférieur, en valeur absolue, à — 0,20 V.

5° Si, à la manière de Colombier, on dit que l'électrode de nickel cesse de se comporter comme une électrode d'hydrogène au moment où la courbe $E_0 = f(\text{pH})$ coupe la droite représentative de l'électrode d'hydrogène, les courbes de Colombier et de Drozdov montrent que les électrodes de nickel ayant absorbé de l'hydrogène ne fonctionnent comme des électrodes d'hydrogène que pour des $\text{pH} < 4$ (si elles ont subi un dégazage préalable) et des $\text{pH} < 6$ (si elles n'ont pas subi de dégazage préalable). Cependant, il nous semble, en opérant avec ces pH de voir les mesures faussées par la formation de couches d'hydroxyde sur l'électrode.

6° Les électrodes de nickel dont la surface a été polie chimiquement commencent à fonctionner comme électrode d'hydrogène pour des $\text{pH} < 3$. L'allure de la courbe montre que, dans ce cas, pour des $\text{pH} > 4$ le processus électrochimique n'est pas le même que dans le cas des électrodes contenant de l'hydrogène absorbé. Il s'agirait ici de processus liés avec le phénomène de la passivité.

(*) Séance du 11 mars 1963.

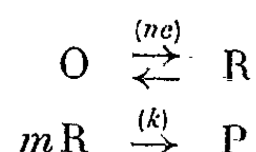
(1) SCHOCH, *Amer. Chem. J.*, 41, 1909, p. 208.
(2) HARING et VAN DEN BOSCHE, *J. Phys. Chem.*, 33, 1929, p. 161.
(3) SMITS et DE BRUYN, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 20, 1918, p. 394.
(4) COLOMBIER, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 408.
(5) DROZDOV, *Z. priklad. jimii. S. S. S. R.*, 22, 1949, p. 716.
(6) LOPEZ-LOPEZ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3170.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la polarisation chimique en régime de variation linéaire du potentiel. Cas d'une désactivation spontanée, rapide et irréversible du produit de la réduction.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Savéant** et **Elio Vianello**, présentée par M. Paul Pascal.

La variation du potentiel de pic avec la vitesse de balayage et la concentration du dépolarisant est calculée. L'influence de la dimérisation du radical ω-hydroxybenzyle sur la réduction du benzaldéhyde en milieu acide peut ainsi être étudiée.

La polarisation chimique a déjà été étudiée en régime de variation linéaire du potentiel dans le cas de réactions du premier ordre parallèle ou antécédente au transfert électronique [(1), (2)]. Le schéma réactionnel considéré ici est le suivant :




($n$, nombre d'électrons échangés; $k$, constante de vitesse de la réaction chimique). Nous supposerons que $k$ est très grand et que la réaction est totale, de manière à pouvoir admettre que la concentration de R est stationnaire. La diffusion étant linéaire et semi-infinie, les concentrations $a$, $b$, $p$ des substances O, R, P sont solutions du système

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_A\left[\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}\right],$$
$$o = D_B\left[\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}\right] - kb^m,$$
$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_P\left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right] + \frac{k}{m}b^m$$

($x$ est la distance à l'électrode, $t$ le temps, $D_A$, $D_B$, $D_P$ sont les coefficients de diffusion).

— Conditions initiales :

$$a(x, o) = C, \qquad b(x, o) = o, \qquad p(x, o) = o$$

(C, concentration analytique du dépolarisant);

— Conditions aux limites :

$$a(\infty, t) = C, \qquad b(\infty, t) = o, \qquad p(\infty, t) = o,$$
$$D_A\left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_{x=o} + D_B\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_{x=o} = o, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{x=o} = o;$$
$$\frac{a(o, t)}{b(o, t)} = \exp\left(\frac{nF}{RT}\right)[E - E_n].$$

On admet que le transfert électronique obéit à la loi de Nernst (E, potentiel de l'électrode, $E_n$ potentiel normal du couple O/R). De plus, $E = E_i - vt$ ($E_i$, potentiel initial; $v$, vitesse de balayage).

Le calcul montre que l'importance relative de la polarisation chimique et de la polarisation de transfert massique est déterminée par le paramètre sans dimension :

$$\lambda = \frac{2}{m+1}\,\frac{RT}{nF}\,\frac{kC^{m-1}}{v}.$$

La densité de courant $j$ s'introduit par l'intermédiaire de la variable

$$\psi = \frac{j}{nFCD^{\frac{1}{2}}_{A}v^{\frac{1}{2}}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

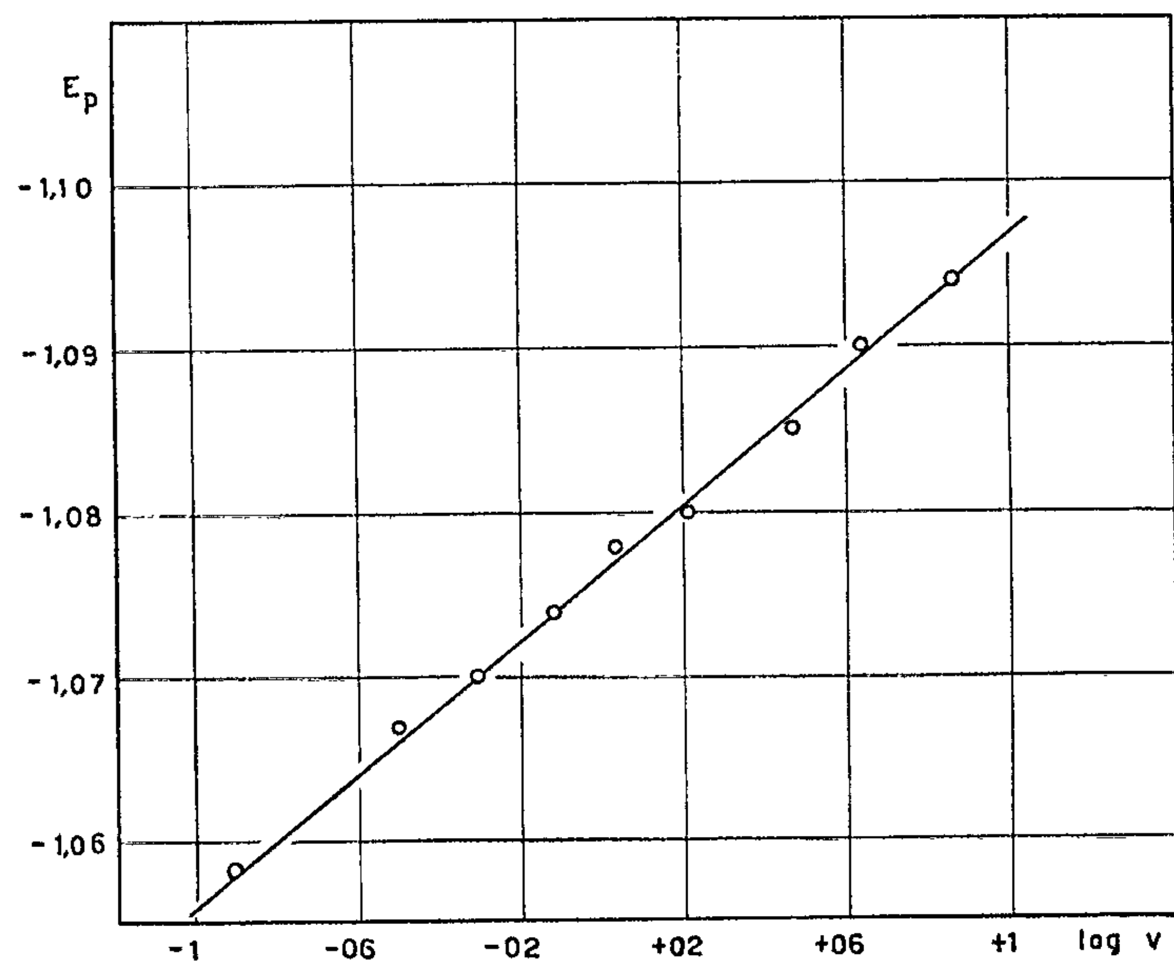



Fig. 1.
$E_p$, potentiel de pic en volts (par rapport à l'électrode au calomel saturée); $v$, vitesse de balayage en volts par seconde.

et le potentiel par

$$\xi = -\left(\frac{nF}{RT}\right)[E - E_0] + \left(\frac{1}{m+1}\right)\mathrm{Ln}\,\lambda.$$

avec

$$E_0 = E_n - \left(\frac{RT}{nF}\right)\left(\frac{1}{m+1}\right)\mathrm{Ln}\,\frac{D_A}{D_B}.$$

On montre alors que $\psi$ est solution de l'équation

$$\psi^{\frac{2}{m+1}}\exp(-\xi) = 1 - \pi^{-\frac{1}{2}}\int_{-\infty}^{\xi}\psi(\eta)\,(\xi-\eta)^{-\frac{1}{2}}\,d\eta$$

(à condition que $E_i \gg E_0$).

Le courant de pic est donc proportionnel à $v^{1/2}$ comme dans le cas de la diffusion pure et le potentiel de pic varie de la manière suivante lorsque $k$, $v$ ou C varient :

$$E_p = E_0 - \frac{RT}{nF}\xi_p + \left(\frac{1}{m+1}\right)\left(\frac{RT}{nF}\right)\mathrm{Ln}\left(\frac{2}{m+1}\right)\left(\frac{RT}{nF}\right)$$
$$+\left(\frac{1}{m+1}\right)\left(\frac{RT}{nF}\right)\mathrm{Ln}\, k - \left(\frac{1}{m+1}\right)\left(\frac{RT}{nF}\right)\mathrm{Ln}\, v + \left(\frac{m-1}{m+1}\right)\left(\frac{RT}{nF}\right)\mathrm{Ln}\, C$$

en désignant par $\xi_p$ la valeur de $\xi$ au pic de la courbe $\psi(\xi)$. Le potentiel de pic varie linéairement avec log $v$ et log C, les pentes étant respectivement, à 25°C, de $60/n(m+1)$ mV/unité de log $v$ et $(m-1)/(m+1).(60/m)$ mV/unité de log C.

Il sera donc possible de distinguer entre une réduction lente et une réduction rapide suivie d'une réaction chimique, d'abord du fait de la variation du potentiel de pic avec la concentration de dépolarisant (sauf pour $m = 1$) dans le second cas, contrairement à ce qui a lieu dans le premier, ensuite parce que la pente de la droite potentiel de pic-log $v$ est au moins égale à $(30/n)$ mV/unité de log $v$ dans le premier cas et au plus

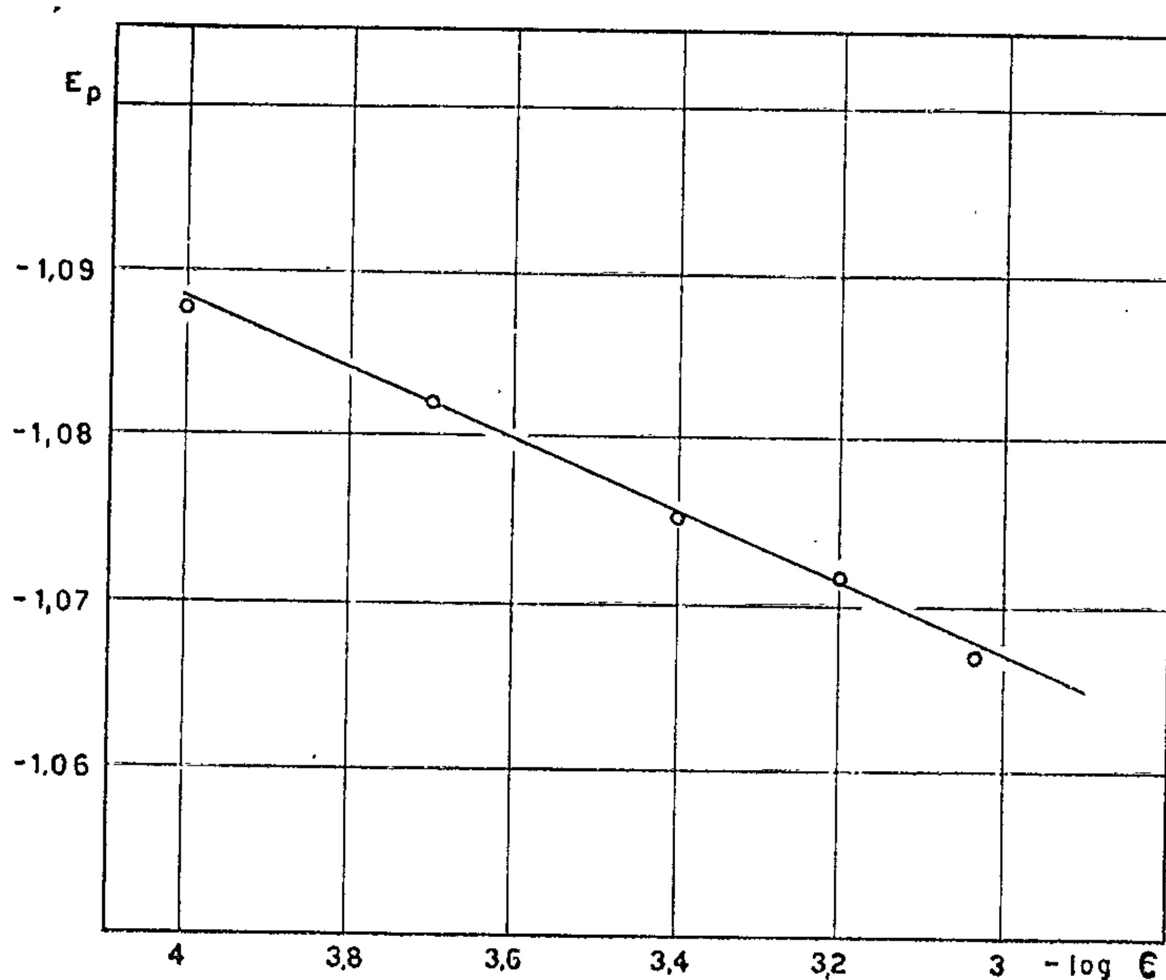



Fig. 2.
$E_p$, potentiel de pic en volts (par rapport à l'électrode au calomel saturée);
C, concentration de benzaldéhyde en moles par litre.

égale à cette valeur dans le second. La détermination de la constante $k$ nécessite la connaissance du potentiel normal du couple O/R. La résolution numérique de l'équation intégrale fournissant $\psi$ conduira à la valeur de $\xi_p$.

Dans le cas d'une réaction du premier ordre ($m = 1$), la valeur de $\xi_p$ est connue, car le phénomène peut alors être identifié à un transfert d'électrons complètement irréversible et correspondant à un coefficient de transfert $\alpha = 1$; on a $\xi_p = 0,78$ [3]. Expérimentalement, la théorie est applicable, dans ce cas, à l'étude de l'oxydation d'un métal dissous dans le mercure, dans une solution complexante [4]. La constante de vitesse peut alors être évaluée, le potentiel normal O/R étant mesuré lors d'une expérience en absence de complexant.

Dans le cas d'une réaction du second ordre, nous avons étudié la dimérisation du radical ω-hydroxybenzyle $C_6H_5$—ĊH—OH formé par réduction du benzaldéhyde en milieu acide [[5], [6]] (pH 3,1, tampon Britton-Robinson). La variation du potentiel de pic en fonction de $\log v$ (pour $C = 8,9.10^{-4}$ M/l) est représentée sur la figure 1, et en fonction du logarithme de la concentration en benzaldéhyde (pour $v = 0,31$ V/s) sur la figure 2. Les pentes des droites obtenues sont respectivement 20, (6) mV/unité de $\log v$ et 21, (3) mV/unité de log C.

Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats théoriques. Dans ce cas la mesure de la constante de vitesse de dimérisation n'est pas possible puisque le potentiel normal du couple aldéhyde/radical ω-hydroxybenzyle n'est pas connu. A cela il faut ajouter que les variations de potentiel mesurées sont nécessairement faibles par rapport aux variations correspondantes des paramètres $v$ et C. Pour ces deux raisons la méthode envisagée sert principalement à reconnaître l'existence de la réaction chimique et à en déterminer l'ordre. Il est utile d'en compléter l'étude en produisant *in situ* le radical intermédiaire et en observant la courbe de polarisation obtenue par réoxydation rapide.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. M. Savéant et E. Vianello, *Adv. in Polarography*, 1960, p. 367.
(2) E. Vianello et J. M. Savéant, Communications à la 13e *Conférence du C.I.T.C.E.*, Rome, 24-29 septembre 1962.
(3) H. Matsuda et Y. Ayabe, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 494.
(4) J. Koryta et Z. Zabransky, *Czech. Coll. chem. Commun.*, 25, 1960, p. 3153.
(5) S. G. Maïaranovskii, *Bull. Acad. Sc. S.S.S.R.*, 1961, p. 2140.
(6) P. Valenta, *Adv. in Polarography*, 1960, p. 1004.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e
et Centre de Polarographie du Centre National de la Recherche,
via Loredan 4, Padoue.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photolyse du bromotrichlorométhane en phase gazeuse.* Note (*) de Mme **Simone Hautecloque**, présentée par M. Georges Champetier.

La décomposition photochimique du bromotrichlorométhane a été étudiée entre 172 et 295°C. La comparaison des vitesses de formation de $C_2Cl_6$ et $CCl_4$ permet d'évaluer l'énergie d'activation $E_2$ de la réaction d'enlèvement de chlore à la molécule $CCl_3Br$ par les radicaux $CCl_3^{\cdot}$. En supposant voisine de zéro l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison des radicaux $CCl_3^{\cdot}$, $E_2 = 18{,}6 \pm 1$ kcal/mole.

La photolyse du bromotrichlorométhane a fait l'objet d'un certain nombre d'études, en phase liquide pour la plupart, mettant en évidence la formation de radicaux trichlorométhyle. Récemment, B.P. Mc Grath et J. M. Tedder [1] ont utilisé la photolyse de $CCl_3Br$ pour étudier la réactivité des radicaux $CCl_3^{\cdot}$ en phase gazeuse, dans des réactions d'enlèvement d'hydrogène.

Le présent travail a été entrepris dans le but de préciser les réactions secondaires et l'importance des chaînes, le bromotrichlorométhane étant photolysé dans certaines conditions expérimentales. En utilisant le bromotrichlorométhane comme source de radicaux trichlorométhyle, des études de réaction d'enlèvement d'hydrogène par ces radicaux ont pu être effectuées et feront l'objet d'une prochaine publication.

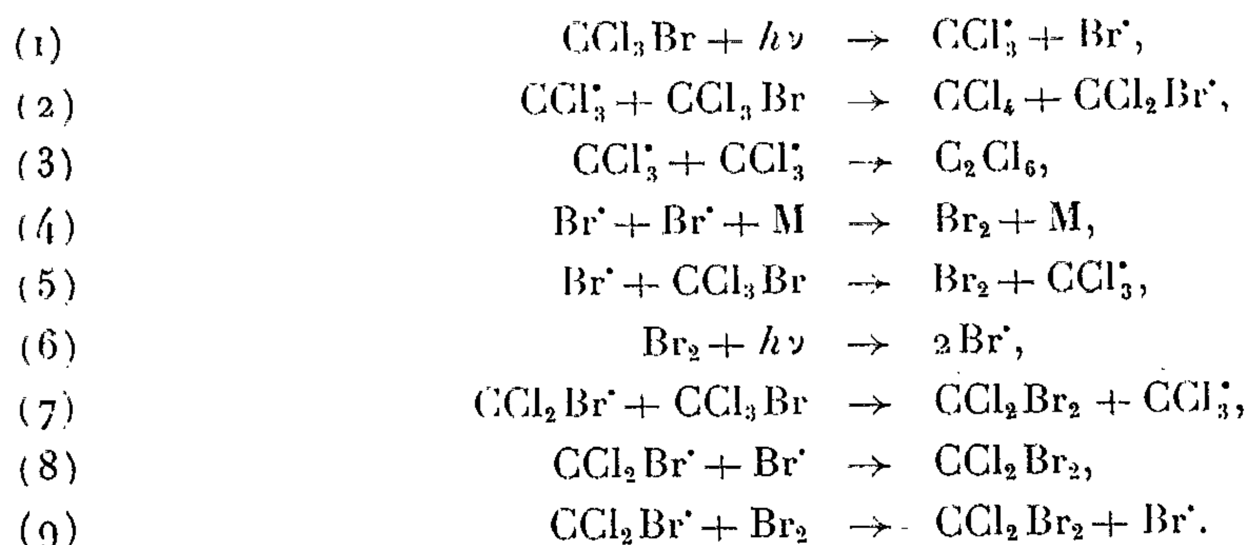
Une quantité connue de bromotrichlorométhane est introduite dans une cuve de quartz cylindrique de 100 mm de long et 50 mm de diamètre. Un four dont les extrémités sont constituées par des fenêtres de quartz maintient la cuve à une température constante à 1°C près. Le rayonnement émis par un brûleur à vapeur de mercure à haute pression est filtré par une lame de pyrex. Ce filtre laisse passer les radiations de longueur d'onde égale ou supérieure à 3 655 Å.

Après une irradiation d'environ 30 mn, les produits formés sont condensés, à la température de l'azote liquide, dans une ampoule qui est ensuite scellée. Le mélange ainsi recueilli est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

| $CCl_3Br$ (moles/cm³.10⁷). | Température (°C). | Temps (mn). | $CCl_4$ (moles/cm³.10¹²). | $C_2Cl_6$ (moles/cm³.10¹²). | $\frac{k_2}{k_3^{1/2}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 145,2....... | 172 | 30 | 12,33 | 123,12 | 0,0764 |
| | 187,5 | 30 | 12,33 | 151,11 | 0,0690 |
| | 203 | 30 | 19,27 | 207,27 | 0,0921 |
| 128,5....... | 225 | 30 | 26,25 | 279,88 | 0,1234 |
| 145,2....... | 237 | 30 | 38,57 | 217,99 | 0,1784 |
| | 248 | 30 | 64,30 | 213,72 | 0,3028 |
| | 271,5 | 30 | 161,14 | 396,79 | 0,5517 |
| 121,2....... | 293 | 30 | 362,20 | 494,08 | 1,3447 |
| 145,2....... | 294,5 | 30 | 355,77 | 406,03 | 1,2161 |

Les produits formés sont principalement $C_2Cl_6$, $CCl_4$, $Br_2$, $CCl_2Br_2$. Des traces de $C_2Cl_4$ sont également présentes. La vitesse de formation de ces produits croît avec la température.

Le mécanisme envisagé pour expliquer la formation des produits et le processus en chaîne est le suivant :



(1) $CCl_3Br + h\nu \rightarrow CCl_3^{\bullet} + Br^{\bullet}$,

(2) $CCl_3^{\bullet} + CCl_3Br \rightarrow CCl_4 + CCl_2Br^{\bullet}$,

(3) $CCl_3^{\bullet} + CCl_3^{\bullet} \rightarrow C_2Cl_6$,

(4) $Br^{\bullet} + Br^{\bullet} + M \rightarrow Br_2 + M$,

(5) $Br^{\bullet} + CCl_3Br \rightarrow Br_2 + CCl_3^{\bullet}$,

(6) $Br_2 + h\nu \rightarrow 2Br^{\bullet}$,

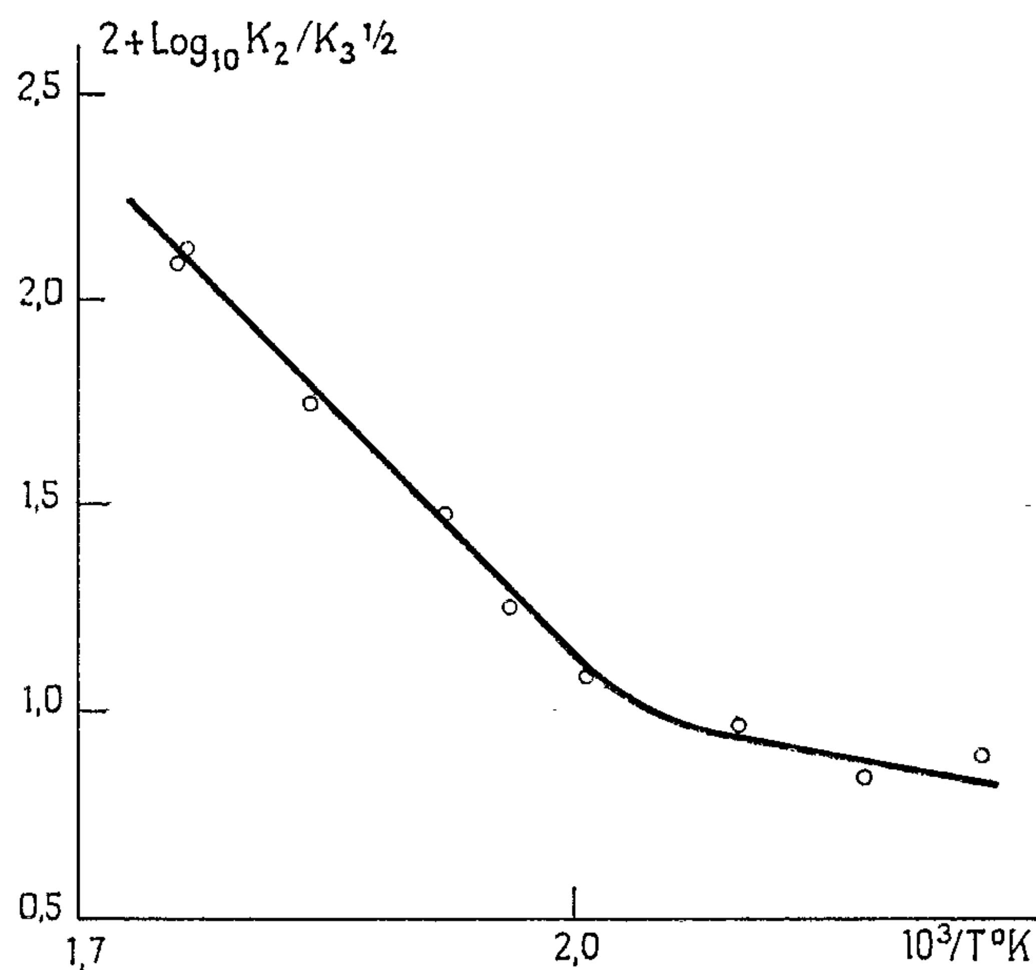
(7) $CCl_2Br^{\bullet} + CCl_3Br \rightarrow CCl_2Br_2 + CCl_3^{\bullet}$,

(8) $CCl_2Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \rightarrow CCl_2Br_2$,

(9) $CCl_2Br^{\bullet} + Br_2 \rightarrow CCl_2Br_2 + Br^{\bullet}$.

Les réactions (5), (6), (7) et (9) expliquent la formation des chaînes.

En admettant que $CCl_4$ et $C_2Cl_6$ proviennent uniquement des réactions (2) et (3), on peut déterminer le logarithme de $k_2/k_3^{1/2}$ à partir des vitesses de formation de $CCl_4$ et $C_2Cl_6$.




La pente de la courbe représentant $\log k_2/k_3^{1/2}$ en fonction de $1/T$ correspond à une différence d'énergie d'activation :

$$E_2 - \frac{1}{2}E_3 = 18,6 \pm 1 \text{ kcal/mole}.$$

Pour les températures inférieures à 225°C, la pente de la droite diminue. On peut expliquer cette diminution en admettant la coupure directe



(9) $CCl_3Br + h\nu \rightarrow CCl_2Br^{\bullet} + Cl^{\bullet}$

suivie de la réaction



(10) $$CCl_3^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow CCl_4.$$

Cependant, si la réaction (9) intervient, elle doit être peu importante. En effet, A. H. Young [2] a mis en évidence le rôle de cette réaction dans la photolyse du bromotrichlorométhane gazeux par la raie 2 537 Å; les longueurs d'onde utilisées dans ce travail correspondant à des énergies beaucoup plus faibles, la coupure est moins probable.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) B. P. Mc Grath et J. M. Tedder, Communication au *Symposium de Photochimie*, Bruxelles, juin 1962.

(2) A. H. Young, *Thèse*, University of Wisconsin, 1958.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté du métal sur le comportement du soufre dans le fer.* Note (*) de M. **François Jamin Changeart** et Mme **Simone Besnard-Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la solubilité de l'oxygène [(1), (2)], dans le fer dépend de la pureté et de la structure du métal pour tendre vers des valeurs extrêmement basses pour un fer de très haute pureté. Dans le même ordre d'idées notre travail a pour but d'étudier le comportement du soufre dans le fer.

Afin de comparer la pénétration du soufre dans des fers de différentes puretés, nous avons sulfuré des échantillons puis nous les avons maintenus à une température suffisante pour permettre la diffusion du soufre. Après polissage électrolytique et attaque au nital nous les avons observés micrographiquement.

Nous avons trois catégories de fer à notre disposition qui sont par ordre de pureté croissante : le fer « Armco », le fer électrolytique et le fer de « zone fondue ». Les échantillons sous forme de plaquettes sont tous recuits à 850°C sous courant d'hydrogène, puis polis électrolytiquement. La sulfuration est réalisée sous courant gazeux d'hydrogène sulfuré et d'argon à la température de 550°C pendant 24 h. Sans que l'échantillon soit sorti du four, la diffusion du soufre dans le métal s'opère par un recuit en atmosphère inerte d'argon. Des essais ont été réalisés à différentes températures comprises entre 820 et 900°C et pendant des temps plus ou moins longs allant de 3 à 6 jours. Afin de conserver la structure atteinte à la température du recuit de diffusion nous trempons à l'eau tous les échantillons. De cette manière, la couche de sulfure s'élimine très facilement car elle n'adhère pas au métal.

Les échantillons présentent alors le même aspect macroscopique : surface du métal mise à nu et en quelques endroits la pellicule de sulfure de teinte gris jaune reste fixée sur le métal. Des diagrammes Debye sur cette pellicule montrent qu'il s'agit de sulfure FeS.

La microscopie optique sur les échantillons polis mécaniquement et électrolytiquement révèle dans les fers les moins purs l'existence d'une précipitation de sulfure dans les joints de grains (*fig.* 1). Sur des échantillons témoins soumis au même traitement thermique, sans hydrogène sulfuré, nous ne constatons aucune précipitation. La micrographie 2 représente la structure d'un fer de « zone fondue » traité de la même manière : nous n'avons à aucun moment observé de précipités. Le fer électrolytique a un comportement intermédiaire, voisin de celui du fer Armco.

Des essais Baumann sur les échantillons sulfurés ont confirmé les observations microscopiques : noircissement du papier photographique, sous forme d'une suite de petits points dans le cas du fer « Armco » et du fer électrolytique et absence totale de noircissement pour le fer de « zone fondue ».

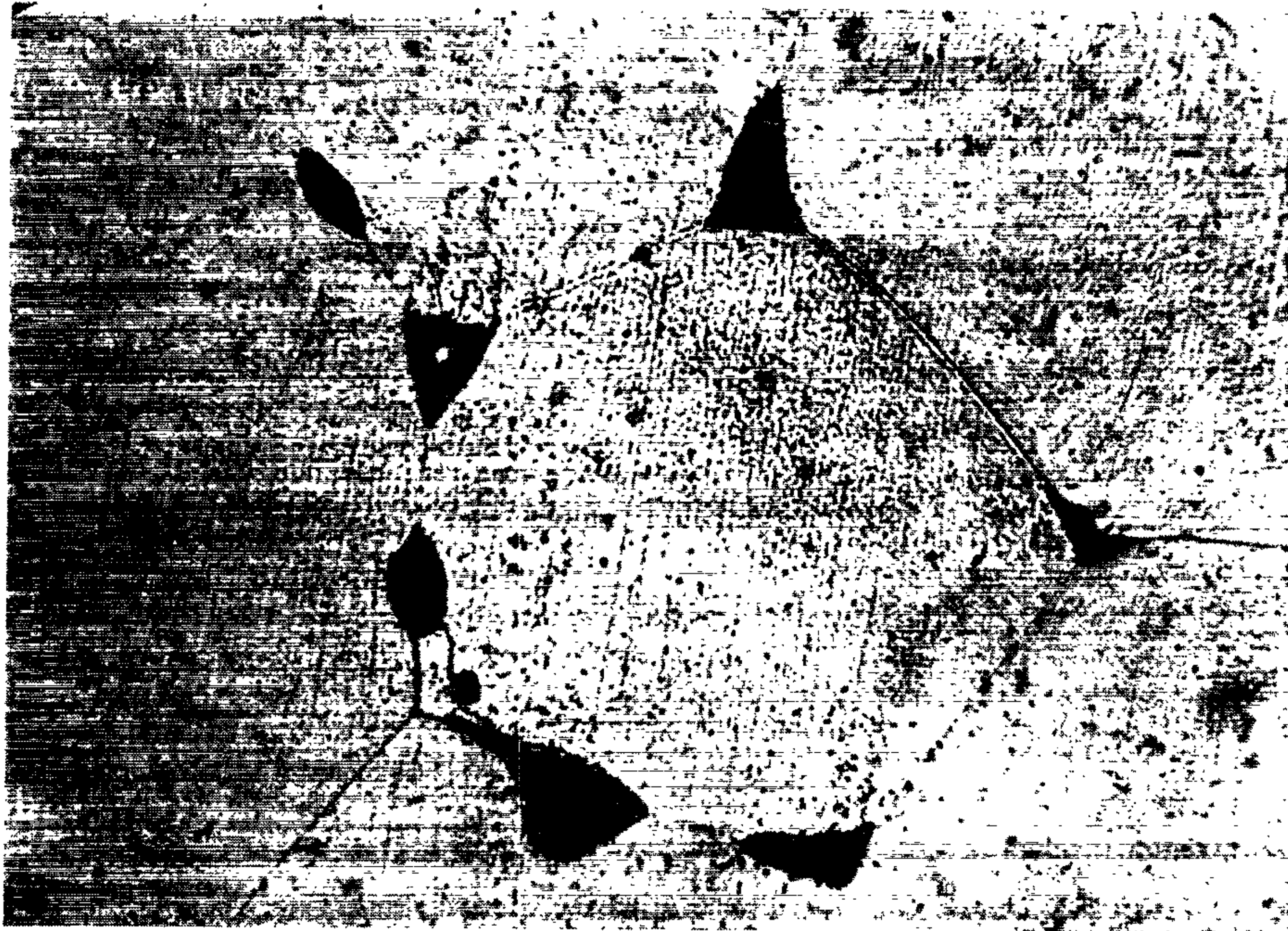


Fig. 1. — *Fer « Armco »* soumis à un traitement de sulfuration et à un recuit de diffusion. On remarque la formation importante de précipités de sulfure aux joints des grains (G × 600).

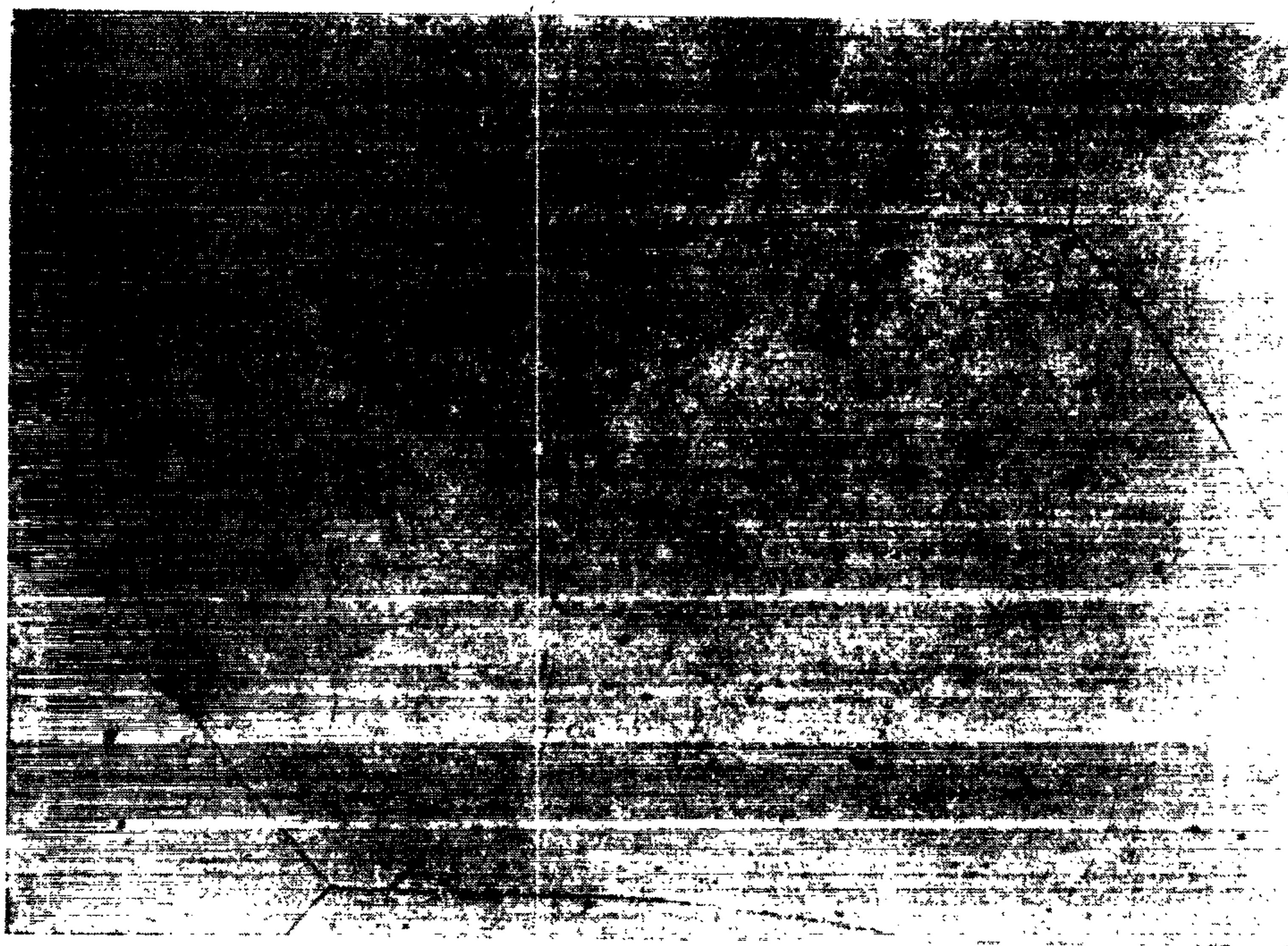


Fig. 2. — *Fer de « zone fondue »* ayant subi le même traitement. On note l'absence totale de précipité de sulfure (G × 240).

Les variations des conditions expérimentales de temps et de températures du recuit de diffusion n'ont pas apporté de modification à ces résultats. Il en est de même si le recuit est suivi d'un refroidissement lent.

Ainsi, à la différence du fer « Armco » et électrolytique, le fer de « zone fondue » recouvert d'une couche de sulfure et soumis à des recuits de diffusion ne présente aucune précipitation de sulfure dans ses joints de grains. Cette absence de pénétration du soufre dans le fer de « zone fondue » est comparable aux résultats obtenus avec l'oxygène.

Nous nous proposons maintenant de préciser ces résultats par une étude quantitative du phénomène à l'aide de soufre marqué.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) R. SIFFERLEN, *Thèse*, Paris, 1958; *Colloque des métaux purs*, 1959, Publ. C. N. R. S., 1960, p. 266-270.

(2) G. CHAUDRON, *Ultra-High-Purity Metals Seminar*, 21 october, American Society for Metals, 1961, p. 164.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur les substances résultant de la réaction du chloral avec les polyisoprènes-1.4-cis.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi, René Pautrat** et **Roland Chéritat**, présentée par M. Georges Champetier.

Une note précédente [1] décrit la fixation du chloral aux polyisoprènes-1.4-cis (naturel ou synthétique) en présence de catalyseurs tels que $AlCl_3$ ou $BF_3$. Une combinaison analogue avec le glyoxal a déjà été mentionnée [2]. La fixation du chloral conduit à des substances macromoléculaires, pour lesquelles on n'a pu dépasser jusqu'à présent un taux de fixation $n = 30$ ($n$, nombre de molécules de réactif fixées sur une fraction de chaîne de 100 unités $C_5H_8$).

Ces composés possèdent des oxhydryles dont les bandes apparaissent en infrarouge à 3 300-3 500 $cm^{-1}$, tandis que les chlores sont identifiés à 570, 620, 680, 730 et 1 080 $cm^{-1}$; ces bandes peuvent être attribuées à des chaînes latérales —CHOH—$CCl_3$. Par ailleurs, la bande caractéristique de la configuration cis subsiste dans les spectres, mais est en régression par rapport au témoin; l'élargissement du pic à 1 640 $cm^{-1}$ et la présence d'une bande à 860 $cm^{-1}$ indiquent l'apparition de doubles liaisons vinylidéniques extérieures à la chaîne, ce qui est en accord avec nos travaux antérieurs [(2), (3)].

La présence de chaînes latérales —CHOH—$CCl_3$ est confirmée par la réactivité propre à ces groupes fonctionnels. Les réactions escomptées ont bien lieu, mais sont limitées par la formation de réseaux tridimensionnels conduisant à des substances insolubles : ainsi, un polyisoprène modifié ($n = 15$) perd 60 % seulement de son chlore par chauffage à 130° en solution xylénique, en présence de sodium finement dispersé, et il est difficile d'arracher les chlores restants, les radicaux issus des groupes —$CCl_3$ donnant lieu à la formation de ponts intermoléculaires. Le phényllithium a des effets analogues à ceux du sodium; en outre, il y a fixation d'un certain nombre de restes phényle comme l'indiquent les bandes trouvées à 1 495-1 580 $cm^{-1}$, La présence des oxhydryles est encore vérifiée par la fixation du chlorure d'acétyle. Quant aux réactifs bifonctionnels, tels le dichlorure d'adipyle ou le diisocyanate d'hexaméthylène, ils entraînent des réactions de pontage rendues visibles par une insolubilisation rapide.

En vue de démontrer que les fonctions alcool des chaînes latérales sont en $\alpha$ du reste trichlorométhyle, nous avons utilisé la réaction de dégradation par la potasse alcoolique [4] qui arrache $HCCl_3$ aux structures du type R—CHOH—$CCl_3$. La formation de chloroforme est constatée, ainsi que, après dégradation des chaînes latérales, celle de groupes —CHO et surtout —$CO_2H$ (à 1 760 $cm^{-1}$), ces derniers résultant de l'oxydation. Comme dans les expériences précédentes [2], l'insolubilisation ne paraît

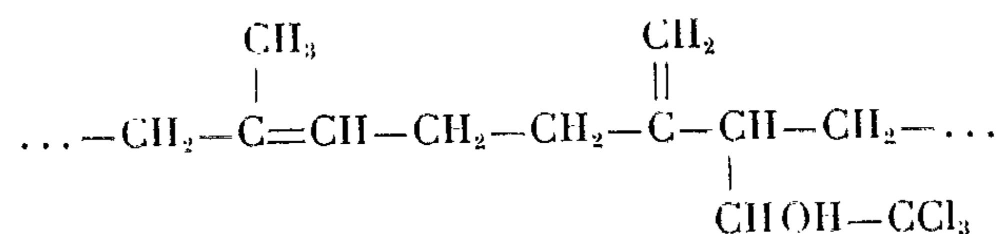
pas pouvoir être évitée, les fonctions aldéhyde fixées directement sur le squelette tendant à donner des ponts intermoléculaires ([5]).

Si la fixation de chaînes latérales —CHOH—$CCl_3$ sur un certain nombre de motifs $C_5H_8$ et la migration des doubles liaisons des motifs attaqués peuvent donc être considérées comme très probables, sinon certaines, il reste que la fixation du chloral effectuée en présence de catalyseurs tels que $AlCl_3$ ou $BF_3$ implique la possibilité d'une cyclisation partielle de la chaîne polyisoprénique ([6]). Effectivement, dans tous les cas où $BF_3$ est utilisé, les bandes caractéristiques de la cyclisation apparaissent à 770 et 1 040 $cm^{-1}$ ([7]); ces bandes sont faibles voire inexistantes lorsque $AlCl_3$ est employé dans les conditions expérimentales décrites ([1]). Ces données spectrographiques ont été confirmées par des mesures de viscosité intrinsèque, la cyclisation partielle du squelette provoquant un abaissement notable ([8]) de la viscosité : nous avons étudié des substances issues de la réaction chloral-polyisoprène ($n = 11$), en comparant leurs viscosités intrinsèques $[\eta_1]$ dans le cas de $AlCl_3$ et $[\eta_2]$ dans celui de $BF_3$, à celles du polyisoprène-1,4-cis $[\eta_3]$ et d'un polyisoprène fortement cyclisé $[\eta_4]$. Les résultats sont les suivants :

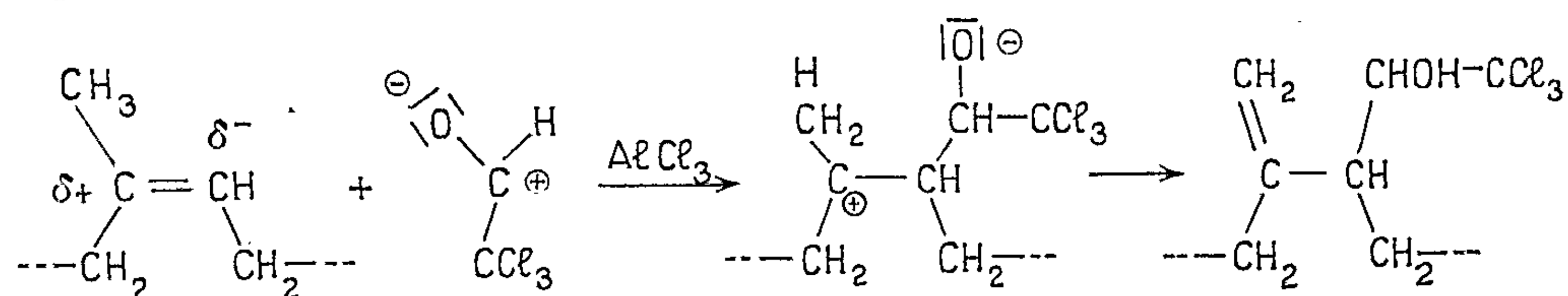
$$\frac{[\eta_1]}{[\eta_3]} = 0{,}87, \qquad \frac{[\eta_2]}{[\eta_3]} = 0{,}50 \qquad \frac{[\eta_4]}{[\eta_3]} = 0{,}40.$$

Les indications données par la spectrographie infrarouge sont donc confirmées et $AlCl_3$ apparaît comme le meilleur catalyseur.

La structure proposée pour ces substances correspond à $p$ motifs $C_7H_9OCl_3$, intercalés au hasard dans une fraction de chaîne de $(100 - p)$ motifs $C_5H_8$, selon le schéma :




Compte tenu de ce qu'on sait sur la fixation du chloral sur les oléfines simples ([9]), la réaction serait la suivante :




Dans le cas des polybutadiènes-1.4-cis ([1]) dont la structure des doubles liaisons diffère sensiblement de celle des polyisoprènes, un autre mécanisme devrait être envisagé. Il s'agirait, avec le chloral comme réactif, d'une addition de restes .$CCl_2$—CHO, caractérisés par une bande à 1 780 $cm^{-1}$ que nous avons observée et qui indique la présence de carbonyles en chaîne latérale et non plus de fonctions alcool secondaire.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) C. Pinazzi, R. Pautrat et R. Chéritat, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2390.

(2) C. Pinazzi et R. Pautrat, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1997.

(3) C. Pinazzi, J. C. Danjard et R. Pautrat, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2433.

(4) J. Colonge et A. Perrot, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 658.

(5) B. C. Sekhar, *Proc. Nat. Rub. Research Conf. Kuala-Lumpur*, 1960, p. 512.

(6) C. J. Van Veersen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 69, 1950, p. 11.

(7) G. Salomon et A. C. Van der Schee, *J. Polymer Soc.*, 14, 1954, p. 181.

(8) J. D. D'Ianni, F. J. Naples, J. W. Marsh et J. L. Zarney, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 17.

(9) J. Colonge et A. Perrot, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 204.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
*Institut Français du Caoutchouc, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dégradation photochimique des films de chlorure de polyvinyle en présence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Guy Zaïtoun**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chlorure de polyvinyle, soumis, en atmosphère normale, à un rayonnement monochromatique ultraviolet présent dans le spectre solaire, est violemment dégradé avec départ d'acide chlorhydrique. En outre, l'oxygène intervient massivement dans cette réaction, jusqu'à une teneur maximale de 13,48 % dans le cas de l'échantillon examiné.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous avait rapporté les résultats obtenus, lorsqu'un film mince de polystyrène est exposé à un rayonnement monochromatique dont l'énergie est parfaitement définie et mesurée.

Cette méthode est appliquée ici au chlorure de polyvinyle en vue de déterminer au mieux l'aspect de la dégradation photochimique.

Les échantillons soumis à l'irradiation sous forme de films minces (60 à 80 μ) ont été préparés à partir d'un chlorure de polyvinyle, ne contenant aucune autre substance étrangère, dissous dans un mélange : chlorobenzène-méthylisobutylcétone (1/1 en volume). Le départ total des solvants a été contrôlé par pesée jusqu'à poids constant et analyse élémentaire du film :

| | C. | H. | Cl. |
|---|---|---|---|
| Composition théorique (%) | 38,4 | 4,8 | 56,8 |
| » trouvée (%) | 38,22 | 4,70 | 57,08 |

Ces films ont été exposés à l'action de radiations monochromatiques jusqu'à absorption de $(2,06 \pm 0,05).10^{21}$ photons pour 100 mg de substance.

Les résultats d'analyses élémentaires par combustion, après irradiation, sont portés ci-après :

| | Nombre de photons absorbés. | C %. | H %. | Cl %. | O %. |
|---|---|---|---|---|---|
| Film exposé à 3 023 Å | $2,02.10^{21}$ | 45,42 | 5,99 | 42,12 | 6,47 |
| » » 3 662 » | 2,10 » | 44,34 | 5,83 | 46,01 | 3,82 |
| « » 4 047 » | 2,11 » | 42,11 | 5,05 | 49,34 | 3,50 |
| » » 4 348 » | 2,08 » | 40,97 | 5,01 | 53,13 | 0,89 |

Toutes ces réactions provoquent donc une altération profonde des macromolécules, principalement celle de 3 023 Å qui est particulièrement efficace.

Ces résultats mettent en évidence le départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, fait déjà connu (2), mais aussi une fixation d'oxygène très importante.

Le rendement quantique, rapporté à l'unité monomère et à l'acide chlorhydrique, pour la radiation 3 023 Å, est ici de 0,13, valeur très élevée pour une réaction photolytique.

En vue de pousser au maximum cette réaction, des films ont été soumis à des absorptions croissantes de photons de 3 023 Å.

Nous avons constaté, au cours de ces expériences, que la fixation d'oxygène finit par atteindre une valeur limite, à partir de $8{,}01.10^{23}$ photons absorbés :

| | C. | H. | Cl. | O. |
|---|---|---|---|---|
| Composition trouvée (%)................ | 39,97 | 5,30 | 41,25 | 13,48 |

Par exemple, une absorption de $7{,}02.10^{25}$ photons (100 jours d'irradiation continue) conduit aux mêmes résultats analytiques. En vue d'étudier les modifications structurales subies par le film saturé d'oxygène, nous l'avons traité par le mélange solvant décrit plus haut.

La substance se partage en corps solubles (75 %) et insolubles (25 %). Les analyses prouvent une grande hétérogénéité :

| | C. | H. | Cl. | O. |
|---|---|---|---|---|
| Fraction soluble trouvé (%).............. | 43,74 | 5,94 | 45,22 | 5,10 |
| Fraction insoluble trouvé (%)........... | 28,69 | 3,38 | 29,36 | 38,57 |

Ces résultats montrent, par exemple, que la fraction insoluble contient autant d'atomes de carbone que d'atomes d'oxygène. Le spectre infrarouge met en évidence les fonctions carbonylées et alcooliques secondaires.

La présence éventuelle de doubles-liaisons ([2]) a été vérifiée par dosage iodométrique de ces dernières, d'une part sur la fraction soluble (90 %) d'un film ayant absorbé $2{,}02.10^{21}$ photons de 3 023 Å, d'autre part sur la fraction soluble ci-dessus.

Dans le premier cas, les résultats expérimentaux ont conduit à une valeur négative de — 209 ! Ce nombre assez surprenant et très reproductible s'explique pourtant facilement par suite de la fixation importante d'oxygène pouvant intervenir sous forme de fonctions hydroperoxydiques perturbant profondément le dosage iodométrique classique.

Cette observation infirme l'hypothèse de certains auteurs ([3]). Sur la fraction soluble du film ayant absorbé $8{,}01.10^{23}$ photons identiques, l'indice d'iode est faible : 12, prouvant la présence effective de liaisons éthyléniques, sans toutefois représenter une détermination quantitative.

Contrairement aux opinions habituellement admises nous avons constaté que la dégradation photochimique du chlorure de polyvinyle dans l'atmosphère se fait par un processus plus complexe que ceux envisagés précédemment. La réaction de l'oxygène, mise en évidence, complique singulièrement les modifications structurales attribuables à une réaction photolytique pure.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) G. Zaïtoun, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2980.
(2) L. A. Matheson et R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 867.
(3) Hiroshi Sobue et Yoshio Tajima, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 62, 1959, p. 1149.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire et Section Peintures et Vernis, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'excitation dans l'onde de choc de différents mélanges gazeux à base de chlore, oxygène, hydrogène, azote.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Claude Couet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le passage d'une onde de choc dans différents mélanges de $Cl_2$, $H_2$, $O_2$, $H_2O$, $ClO_2$, $Cl_2O$, $N_3Cl$ s'accompagne, d'une part dans certains cas, de l'émission d'un fond continu dont l'origine semble pouvoir être attribuée à l'intervention simultanée du chlore et de l'oxygène, d'autre part d'émissions diatomiques parmi lesquelles celles des bandes de OH intenses dont l'excitation ne paraît pas purement thermique et des bandes de ClO.

Dans des conditions expérimentales déjà précisées [1] nous avons étudié le comportement des gaz expérimentaux suivants : $N_3Cl$ non déshydraté; $ClO_2$, $Cl_2O$ purs et dilués dans l'argon; mélanges ($Cl_2$, $O_2$, $H_2$), ($Cl_2$, $H_2O$), ($Cl_2$, $H_2$) et ($Cl_2$, $O_2$) dilués dans l'argon.

Les spectres de $ClO_2$, $Cl_2O$, $N_3Cl$ ont été réalisés en un seul choc (fente de 150 μ); les autres par accumulation de trois à quatre chocs (fente de 80 μ).

Une dispersion de 70 Å/mm vers 3 400 Å a été utilisée.

*Observations cinétiques.* — Quelques enregistrements de la propagation de l'onde incidente ont été effectués à partir d'une origine localisée à 145 cm du diaphragme. Pour des conditions expérimentales données (B. P. : 4 mm de mercure; H. P. : 5 atm) des vitesses uniformes et sensiblement identiques ont été obtenues avec les deux mélanges ($Cl_2$, $H_2O$) et ($Cl_2$, $O_2$) (*fig.* 1 *a* et 1 *b*); elles sont de l'ordre de 1 890 m/s.

Par contre, tandis qu'avec ($Cl_2$, $O_2$) la zone réactionnelle derrière le front d'onde de choc incidente ne présente une luminescence intense qu'au voisinage de celui-ci, avec ($Cl_2$, $H_2O$) cette luminescence est beaucoup plus étendue (25 cm).

*Observations spectroscopiques.* — En général, les différents spectres obtenus présentent une certaine analogie vis-à-vis des émissions diatomiques observées; compte tenu de la nature des produits mis en jeu, nous avons envisagé l'identification de certaines d'entre elles, soit avec les bandes de OH, soit avec les bandes du radical ClO. Par contre, dans certains spectres seulement, un fond continu plus ou moins intense apparaît au-dessus de 3 900 Å.

*Fond continu.* — Il est observé d'une manière très intense dans les spectres de $ClO_2$ et $Cl_2O$, relativement faible dans les spectres de $N_3Cl$ hydraté et ($Cl_2$-$O_2$), il ne semble pas intervenir avec les autres gaz expérimentaux.

Il s'étend de 3 900 Å environ à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées (6 500 Å) où il est le plus intense et présente de grandes

analogies avec le fond continu obtenu dans une onde de choc, à partir du mélange naissant résultant de l'action de $H_2SO_4$ sur $KBrO_3$ ([2]).

Il est en effet caractérisé par une diminution importante d'intensité entre 4 850 et 5 100 Å; dans sa partie située aux longueurs d'onde inférieures à 4 850 Å il présente en outre un maximum voisin de 4 600 Å; cette structure particulière pourrait suggérer l'intervention de deux processus distincts d'excitation, mais les conditions expérimentales variées que nous avons utilisées jusqu'ici ne nous permettent pas de le préciser.

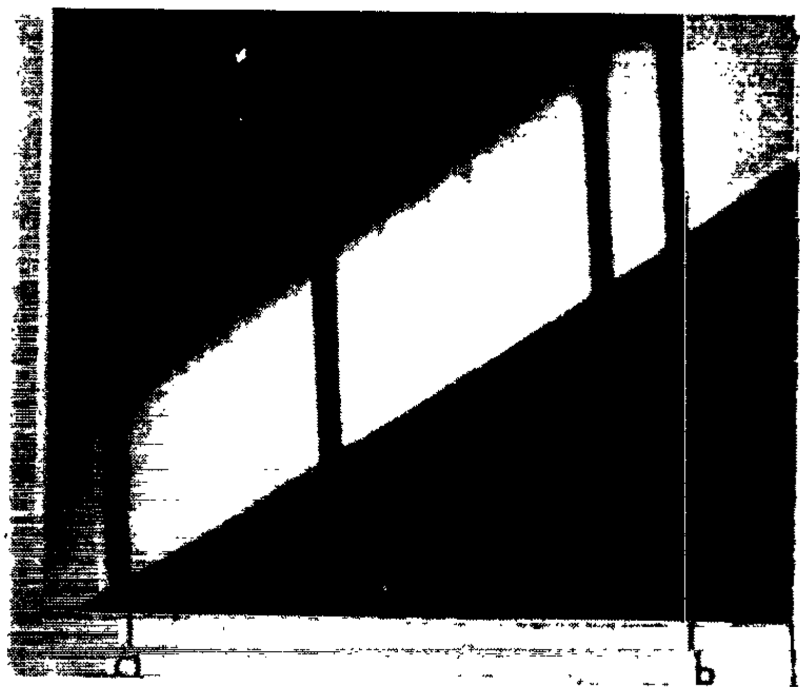



Fig. 1 *a* ($Cl_2$-$H_2O$).
*ab* = 392 mm.
Vitesse de déroulement : 84 m/s.

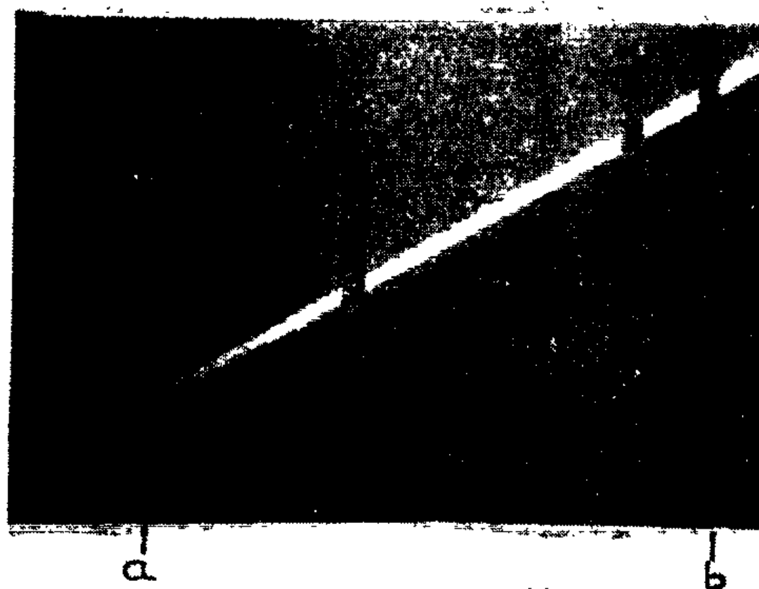



Fig. 1 *b* ($Cl_2$-$O_2$).
*ab* = 392 mm.
Vitesse de déroulement : 84 m/s.

Le fait que ce fond continu soit beaucoup plus faible dans le spectre de $N_3Cl$ (OH néanmoins présent) que dans le spectre de $ClO_2$ (OH présent) et de $Cl_2O$ (pas de OH) pourrait laisser supposer que le ou les processus qui en sont à l'origine mettent à la fois en jeu le chlore et l'oxygène. Cette hypothèse semblerait également en accord avec les observations réalisées sur les mélanges ($Cl_2$-$H_2$) et ($Cl_2$-$O_2$), à savoir : faible émission du fond continu avec ($Cl_2$-$O_2$) bien que l'excitation au sein de l'onde de choc dans ce cas semble beaucoup moins importante qu'avec ($Cl_2$-$H_2$) où le fond continu n'apparaît cependant pas.

Signalons enfin, d'après des observations réalisées essentiellement sur $ClO_2$ et $Cl_2O$ purs, que l'intensité de ce fond continu semble favorisée par l'augmentation de la puissance de l'onde de choc; par contre, pour des hautes et basses pressions identiques, la dilution dans l'argon n'a pas d'effet appréciable.

*Émissions diatomiques attribuées à* OH. — A l'exception de $Cl_2O$ tous les gaz expérimentaux utilisés donnent lieu à une émission importante des bandes de la transition $^2\Sigma$ — $^2\Pi$ de OH. C'est ainsi que :

— pour la séquence $v' - v'' = 0$, en plus de l'émission la plus intense R, Q (0, 0) vers 3 064 et 3 078 Å, on observe vers 3 122 et 3 140 Å les

têtes R, Q (1, 1). Deux bandes à double tête peuvent également être signalées à (3 245-3 254 Å) et (3 265-3 269 Å); excessivement faibles avec ($Cl_2$, $O_2$), elles ont été observées dans un spectre de ($Cl_2$, $D_2O$) avec une intensité anormalement élevée et un léger déplacement isotopique (5 et 10 Å environ) vers l'ultraviolet (*fig.* 2); il semble possible d'attribuer la première à $Q_{OH}$ (3, 3); l'identification de la deuxième à $R_{OH}$ (3, 3) paraît moins probable; ses caractéristiques seraient plus proches de celles de la bande NH (0, 0, $^1\Pi - ^1\Delta$);

— pour la séquence $v' - v'' = +1$ les bandes (1, 0), (2, 1) et (3, 2) vers 2 811, 2 875 et 2 945 Å respectivement sont observées dans la plupart des cas. La distribution des intensités qui les caractérise (*fig.* 3) — intensités sensiblement identiques pour (1, 0) et (2, 1), très légèrement plus faibles

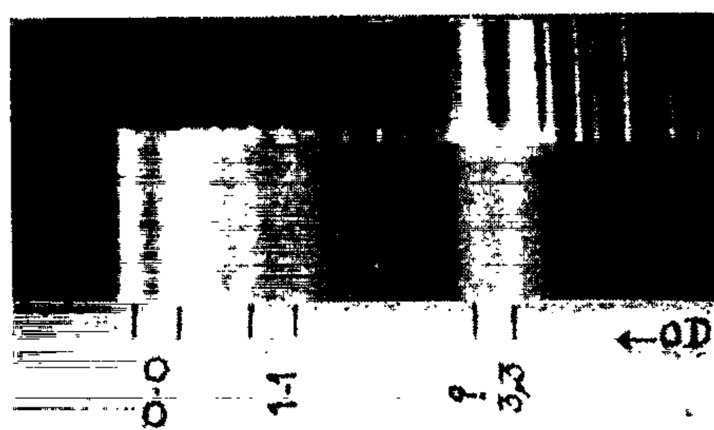



Fig. 2 ($Cl_2$-$D_2O$).

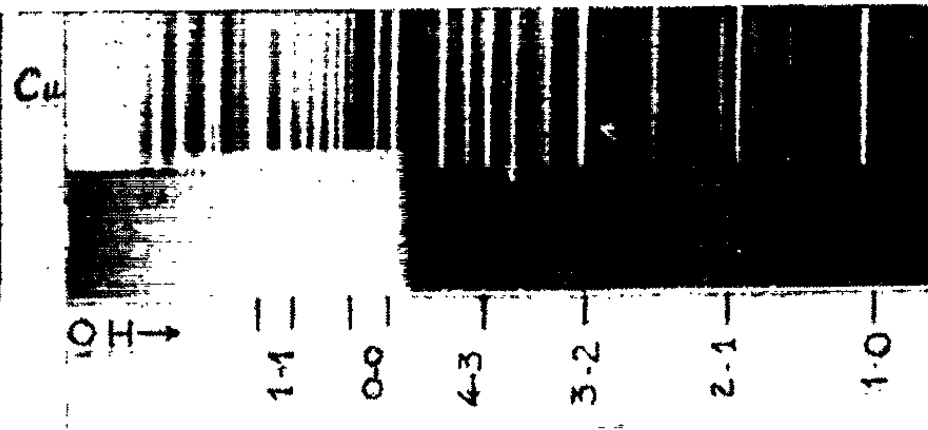



Fig. 3 ($N_3Cl$).

pour (3, 2) — paraît intéressante à remarquer; elle semble correspondre à une température de réaction exagérément élevée qui ne permet pas d'attribuer l'excitation de ces bandes à un processus purement thermique.

Il est possible, comme cela a été déjà signalé par certains auteurs [(3), (4)], que des phénomènes d'excitation chimiluminescente sélective ou des processus liés à l'existence d'une faible prédissociation des niveaux $v' = 2$ et 3 de la molécule OH, interviennent ici pour renforcer l'intensité des bandes (2, 1) et (3, 2).

Remarquons également la présence, dans les spectres de $N_3Cl$ et $ClO_2$ en particulier, d'une bande dégradée vers le rouge à 3 020 Å, d'intensité sensiblement égale à celle de la bande (3, 2) et que nous pensons pouvoir attribuer à la bande (4, 3) de cette séquence + 1 (*fig.* 3).

*Émissions diatomiques attribuées au radical* ClO. — En dehors du fond continu, aucune émission diatomique n'a pu être mise en évidence dans le spectre de $Cl_2O$; on peut donc penser qu'au cours de sa dissociation dans l'onde de choc, cette molécule ne fait pas intervenir d'une manière très importante le radical ClO*.

Avec $ClO_2$, les bandes du système $^2\Pi_{3/2} - ^2\Pi_{3/2}$ de ClO existent conformément aux premières observations réalisées dans ce domaine par G. Pan-

netier, l'un d'entre nous et P. Goudmand ([5]). Leur observation est cependant considérablement gênée par la présence du fond continu.

A l'issue de nos nouvelles expériences il semble qu'on puisse les classer en deux groupes, se localisant de part et d'autre de 4 100 Å environ et dont les intensités relatives sont susceptibles de varier considérablement d'une expérience à l'autre; le deuxième groupe ($\lambda < 4\,100$ Å) se caractérisant par des émissions les plus intenses au voisinage de 3 800 Å.

Dans l'ensemble de ces deux groupes on retrouve la plupart des bandes signalées par G. Pannetier et A. G. Gaydon dans la flamme ($H_2$, $Cl_2$, $O_2$) ([6]). Nous pensons cependant, sous réserve d'une analyse ultérieure plus détaillée, que des émissions observées à 4 515, 4 195, 3 908, 3 800, 3 721, 3 689 et 3 487 Å peuvent être attribuées à ClO et provisoirement classées aux niveaux vibrationnels respectifs : 1,12, 0,9, 2,8, 2,7, 3,7, 2,6 et 2,4. Signalons aussi les bandes 3 562 Å (4, 6), 3 741 Å (6, 9), mais étant donné leur classement on peut admettre une erreur assez importante sur les valeurs extrapolées.

Les émissions provisoirement attribuées à ClO et en particulier celles correspondant aux $\lambda < 3\,950$ Å se retrouvent notamment dans le spectre de ($H_2$, $Cl_2$, $O_2$) en l'absence de toute émission continue et avec une meilleure résolution.

Des émissions parasites, autres que celles qui viennent d'être précisées, interviennent dans l'ensemble de nos spectres; leur identification semble cependant encore trop incertaine pour pouvoir être précisée; il ne paraît pas impossible qu'à côté de quelques émissions parasites on puisse y caractériser par exemple, certaines bandes de OH (séquence —1).

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) H. GUENEBAUT et B. PASCAT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1741.
([2]) H. GUENEBAUT et P. GOUDMAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1926.
([3]) A. G. GAYDON, *The Spectroscopy of Flames*, Chapman and Hall Ltd., 1957, p. 76.
([4]) A. G. GAYDON et H. G. WOLFHARD, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, n° 8, 1949, p. 405.
([5]) H. GUENEBAUT, G. PANNETIER et P. GOUDMAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 399-400.
([6]) G. PANNETIER et A. G. GAYDON, *Nature*, 161, 1948, p. 242.

(*Faculté des Sciences de Reims, Laboratoire de Chimie générale, II, 26, rue Simon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthode simple de préparation des nitrures des métaux des actinides et des terres rares.* Note (*) de M. **François Anselin**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode nouvelle de préparation de ces nitrures, elle consiste à faire réagir à basse température l'azote sous pression sur des morceaux de métal massif partiellement hydrurés. On énumère quelques propriétés de ces nitrures après élaboration et frittage.

Les méthodes de préparation des nitrures des métaux de la série des actinides et des terres rares ont été décrites par de nombreux auteurs. Si l'on excepte les modes de formation, les méthodes de préparation d'un produit pur en quantité importante, se réduisent à deux groupes principaux utilisant, soit le métal lui-même, soit son hydrure comme matière première [(1), (2), (3)].

La vitesse de réaction avec le métal massif étant faible ou nulle, on est obligé de partir de limailles, tournures, etc. obtenues par usinage. Ceci peut conduire à des difficultés considérables comme dans le cas du lanthane et l'on s'expose dans le meilleur cas à une contamination importante par l'oxygène et par les outils de coupe. On peut donc émettre quelques réserves au sujet de la pureté des nitrures obtenus à partir de métal divisé. Les méthodes utilisant l'hydrure paraissent préférables; en effet, l'hydrogène réagit avec le métal massif pour donner un hydrure pulvérulent qui peut être ensuite facilement transformé en nitrure par action de l'azote ou de l'ammoniac.

Certains auteurs dissocient préalablement l'hydrure, sans doute, dans le but de rendre plus précis la détermination de la quantité d'azote fixée. La méthode à l'hydrure a l'inconvénient d'allonger le cycle expérimental, d'entraîner la manipulation de volumes de gaz importants et de rendre impératif le balayage d'azote pour la phase finale de la nitruration. Nous avons été amené à mettre au point un procédé simple permettant de préparer les nitrures en utilisant le métal massif sans aucun traitement préalable (4). Après hydruration superficielle à basse température (200°C pour l'uranium et le plutonium, 350-400°C pour les terres rares et Y), on envoie de l'azote en surpression dans l'appareil (2 à 3 kg/cm²). Dans un domaine de température donné, l'azote se combine rapidement au métal. La réaction très rapide avec l'uranium entre 350 et 400°C est pratiquement immédiate avec le plutonium dès 250°C, ainsi qu'avec le lanthane et le cérium vers 450-500°C. Avec les autres terres rares, tel que le néodyme et l'yttrium, la réaction est plus lente mais totale entre 500 et 650°C. La réaction de nitruration se propage de la surface vers le cœur du métal et la formation de nitrure a lieu par l'intermédiaire de l'hydrure; l'hydrogène libéré redonne à nouveau l'hydrure

et le cycle se poursuit jusqu'à disparition complète du métal utilisé, quels que soient la forme et le volume de celui-ci. La réaction a lieu en atmosphère statique, ce qui assure un meilleur contrôle de la pureté des gaz et permet de fabriquer de grandes quantités de nitrure sans surveillance.

Avec l'uranium pour lequel il y a formation de nitrures supérieurs $U_2N_3$-$UN_2$, des lamelles de nitrure se détachent du métal dont la surface est constamment renouvelée. La réaction se poursuit jusqu'à désagrégation complète des morceaux utilisés. Dans le cas du plutonium, des

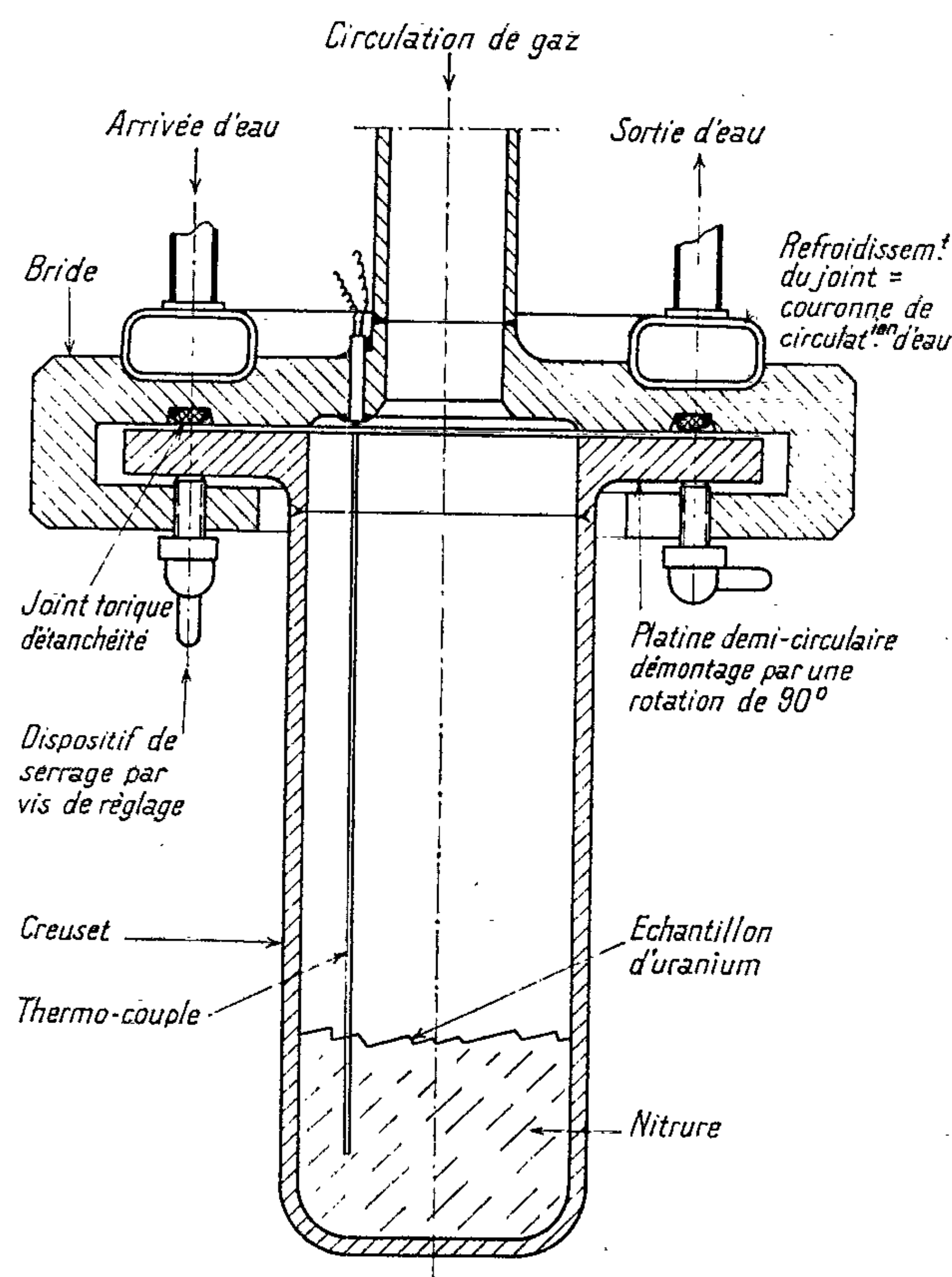



Fig. 1. — Enceinte laboratoire.

terres rares ou de l'yttrium, il y a formation du mononitrure MN; le métal se fissure ou éclate au cours de la nitruration, et l'on recueille des morceaux de nitrure dont la forme rappelle celle du métal utilisé.

L'appareil est très simple. Il se compose d'un ensemble de deux canalisations de gaz épurés, reliées par l'intermédiaire d'un réservoir tampon à l'enceinte réactionnelle. Celle-ci est un récipient en acier (*fig.* 1) étanche au vide et à la pression. On peut une fois la réaction terminée, la séparer du reste de l'installation pour l'introduire dans une boîte à gants sous atmosphère inerte. Il est, en effet, indispensable d'éviter aux nitrures tout contact avec l'air, sous peine d'oxydation immédiate.

Caractéristiques des nitrures obtenus :

Avec le plutonium et les terres rares, on obtient directement les mononitrures correspondants de réseau CFC, type NaCl. Sauf exception, leur état cristallin après élaboration ne permet pas une détermination précise du paramètre. Ces nitrures ont quelques propriétés communes. Ils ont une tension de vapeur notable et se dissocient pour des températures de l'ordre de 1 600°C; on décèle, en effet, à l'examen micrographique des échantillons frittés, des traces de métal dans les joints de grains du nitrure. La plupart d'entre eux présentent de façon reproductible des variations de paramètre suivant la température à laquelle le frittage ou le traitement thermique ont été effectués.

1° *Uranium.* — On obtient de façon reproductible, un composé de formule $UN_x$ avec $x = 1,77\text{-}1,78$. La diffraction des rayons X montre qu'il est constitué d'une solution solide $U_2N_3$-$UN_2$ dont le réseau cristallin CFC, type $F_2Ca$ possède un paramètre voisin de 5,284 Å. Une analyse du profil des raies de diffraction suivant la méthode décrite par G. Erez [6] montre que la solution solide possède un important gradient de concentration en azote, de la périphérie des particules vers le centre. Dès 800°C, on obtient au bout de quelques heures, le mononitrure UN par dissociation sous vide de $UN_x$. UN possède un réseau CFC, type NaCl de paramètre $a = 4,8900 \pm 0,0004$ Å.

2° *Plutonium.* — Après recuit de cristallisation à 800°C, le paramètre de PuN est de $a = 4,0949 \pm 0,0005$ Å, il passe à la valeur fixe de $4,9068 \pm 0,0005$ après frittage pour des températures comprises entre 1000 et 1500°C et évolue jusqu'à $4,912 \pm 0,002$ Å pour le PuN évaporé condensé sous vide [7] et partiellement dissocié.

3° *Alliages uranium-plutonium.* — Sauf pour les fortes teneurs en plutonium, on obtient des mélanges biphasés $UN_x + PuN$ qui, par dissociation sous vide à 800°C, donnent des solutions solides homogènes (U, Pu)N de réseau CFC, type NaCl, dont le paramètre varie linéairement entre 4,8900 et 4,9049 Å. Après frittage à 1600°C, le paramètre évolue, mais varie linéairement entre 4,890 et 4,912 Å.

4° *Terres rares et yttrium.* — Il semble, tout au moins pour certains d'entre eux, qu'on assiste à des phénomènes parallèles, comme le montre le tableau suivant.

| | CeN. | NdN. | YN. |
|---|---|---|---|
| Paramètre : 800°C .......... | – | 5,1285 | – |
| » 1 400 » .......... | 5,0265 | 5,1256 | 4,8699 |
| » 1 600 » .......... | 5,0263 | 5,1260 | 4,8675 |
| Couleur : 1 400 et 1 600° C..... | Jaune d'or | Gris métallique | Bleu violet |

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) Katz et Rabinovitch, *The Chemistry of uranium*, Mac Graw Hill, 1951, chap. 10, p. 232-241.

(2) Seaborg et Katz, *The Actinide Elements*, Mac Graw Hill, 1954, p. 411.

(3) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale.* Tome VII : *Scandium, Yttrium, Éléments des terres rares, Actinium,* Masson, Paris, 1959.

(4) F. ANSELIN, Communication privée au Département Plutonium CEN-FAR, décembre 1961, à paraître au *Journal des Matériaux nucléaires.*

(5) F. ANSELIN et R. PASCARD, *Perfectionnements apportés aux procédés et appareils pour la préparation de nitrures métalliques susceptibles d'être frittés ultérieurement, notamment ceux de l'uranium* (C. E. A. Demande de brevet français du 4 juillet 1962, nº PV. 902-971).

(6) G. EREZ, Communication privée au Département Plutonium CEN-FAR, septembre 1962 (sous presse).

(7) F. ANSELIN et R. PASCARD, *Comptes rendus,* 255, 1962, p. 698.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le polymorphisme du nitrate d'argent.* Note (*) de MM. **Charles Mazières** et **Joris Van't Hoff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une phase métastable du nitrate d'argent est mise en évidence par analyse thermique différentielle fine. Cette phase apparaît à 80°C lors du refroidissement de la forme trigonale, elle-même métastable à cette température. On confronte les tracés A. T. D. et les diagrammes de poudre obtenus aux rayons X.

On connaît deux variétés allotropiques du nitrate d'argent : la forme II, orthorhombique, stable à température ordinaire, et la forme I, trigonale, stable entre 160 et 209°C, température de fusion. La transformation II → I a été souvent étudiée et la variation d'enthalpie correspondante évaluée à 4,9 cal/g ([1]).

Nous avons repris l'étude de ce polymorphisme, utilisant un dispositif d'analyse thermique différentielle de type semi-micro, dérivé de celui mis au point par l'un de nous ([2]). Les échantillons, de diverses origines, étaient constitués soit d'un seul petit fragment cristallin, soit de poudre tamisée. Leur masse allait de 1 à 6 mg.

La figure 1 montre (signal M) la transformation II → I à 160°, lors du chauffage — qu'on ne pousse jamais jusqu'à la fusion —. Les figures 2 et 3 montrent que le refroidissement peut donner lieu à deux processus distincts :

A. Fig. 2 : retour direct I → II, avec hystérésis importante et très variable : signal M'.

B. Fig. 3 : pas de retour direct, mais à 80°C un signal exothermique K, assez étalé, à front très net cependant; il ne lui correspond qu'une petite fraction (probablement inférieure à 1/5) de l'enthalpie de transition I → II; il est suivi au bout d'un temps pouvant atteindre plusieurs heures, d'un nouveau signal L traduisant le retour définitif à la forme normale II.

Si l'on chauffe à nouveau l'échantillon après le processus A on retrouve la figure 1 ; de même, après le processus B *total*. Mais si le nouveau chauffage est entrepris avant l'apparition de L, on obtient le signal K' vers 80° (*fig.* 4).

Ces tracés suggèrent l'existence au-dessous de 80°, d'une nouvelle phase, (forme III), métastable par rapport à II.

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse par une étude radiocristallographique : nous avons réalisé une série de diagrammes de poudre sur une chambre à focalisation, avec monochromateur. La poudre, placée entre deux minces feuilles d'aluminium est chauffée par un courant d'air chaud. Les précautions prises dans la réalisation du montage et pour mesurer la température de la poudre nous autorisent à considérer cette mesure comme correcte à mieux que 5°C près, précision suffisante pour notre propos. Un dispositif de cache mobile nous permet d'avoir sur le

même film l'exacte juxtaposition de deux clichés de la même poudre, pris à des températures ou des temps différents.

On ne constate aucune modification des diagrammes (mise à part la dilation thermique), dans une série de clichés à température décroissante : 195, 90 et 70°, température ambiante enfin où la forme II ne réapparaît parfois que très lentement. Ainsi, ou bien le changement de structure éventuel à 80° ne se produit pas dans les nouvelles conditions, ou bien (et beaucoup plus vraisemblablement) il n'est pas décelable par la technique diffractographique utilisée.

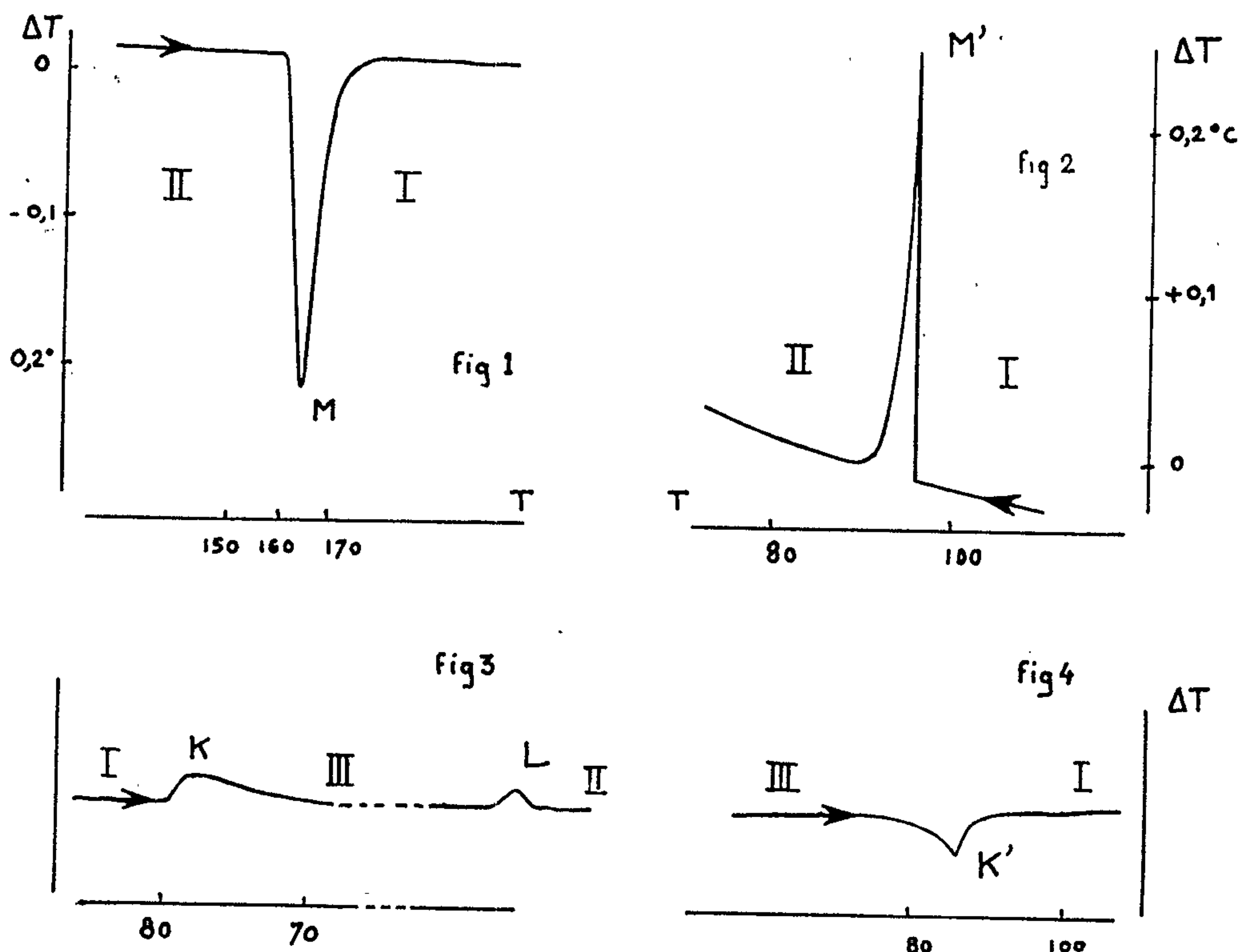



Fig. 1. — A. T. D. 3 mg $AgNO_3$ chauffage.
Fig. 2. — Refroidissement, processus A.
Fig. 3. — Refroidissement, processus B. Le signal L est enregistré avec une très faible vitesse de déroulement du papier
Fig. 4. — Chauffage de la forme III.

On peut penser que le passage de I à II est difficile du fait de la différence importante des deux réseaux cristallins. La phase III, par contre, doit très peu différer de I, d'où la remarquable réversibilité de III $\rightarrow$ I, pratiquement sans hystérésis (*fig.* 3 et 4).

Précisons que le processus A se produit en général lorsque la température de l'échantillon n'a pas beaucoup dépassé 160°, et le processus B dans le cas contraire; de même A a lieu plus aisément dans un échantillon à cristal unique que dans une poudre de microcristaux : La germination

de II au sein de I, au-dessous de 160°, est manifestement facilitée par des « souvenirs » de structure; ces gros défauts sont présents si l'on n'a pas trop dépassé 160° et leur probabilité de présence est plus grande dans les gros cristaux.

Le phénomène que nous avons mis en évidence rappelle celui qu'on observe avec le nitrate de potassium [3], mais l'hypothèse d'une transformation analogue à celle de $NaNO_3$ vers 275° [4] peut aussi être envisagée. Une étude dilatométrique en cours doit nous permettre de préciser ces rapprochements.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) GUINCHANT, *Comptes rendus*, 145, 1907, p. 320.
(2) CH. MAZIÈRES, *Ann. Chim.*, 1961, p. 577-622.
(3) F. C. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 225, 1930, p. 247.
(4) F. C. KRACEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2609.

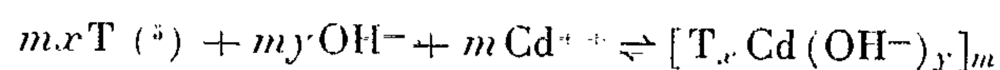
*(E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Laboratoire de Chimie minérale.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Chélates du cadmium et de la triéthanolamine.* Note (*) de Mme **Michelle Cadiot-Smith**, présentée par M. Georges Chaudron.

La triéthanolamine agit sur les ions $Cd^{++}$ pour donner, comme dans le cas du cuivre (1) et du nickel [(2), (3)] des chélates où interviennent simultanément ses fonctions amine et alcool, ainsi que des ions $OH^-$. De plus, l'étude polarographique de ces dérivés en divers milieux tamponnés permet de mettre en évidence d'autres complexes où les $OH^-$ sont partiellement substitués par les anions du tampon.

Les complexes $Cd^{++}$-triéthanolamine sont beaucoup moins stables que leurs homologues $Cu^{++}$ et $Ni^{++}$. Ils nécessitent un fort excès de complexant par rapport à l'ion métallique pour être maintenus en solution et, de ce fait, l'emploi de la méthode de la surface potentiométrique (4) est peu efficace. Par contre, la polarographie est parfaitement applicable : en effet, elle demande d'une part, un excès de réactif, et d'autre part, un ion métallique facilement réductible tel que le cadmium.

Soit un complexe tel que



$$mx\mathrm{T}\ (^5) + my\,\mathrm{OH}^- + m\,\mathrm{Cd}^{++} \rightleftharpoons [\mathrm{T}_x\mathrm{Cd}(\mathrm{OH}^-)_y]_m$$

et soit K sa constante de formation :

$$\mathrm{K} = \frac{[\mathrm{T}_x\mathrm{Cd}(\mathrm{OH})_y]_m}{(\mathrm{T})^{mx}(\mathrm{Cd}^{++})^m(\mathrm{OH}^-)^{my}}.$$

Sa courbe de réduction polarographique est caractérisée, si elle est réversible, par un potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ tel que

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 - \frac{0,058}{2}\log \mathrm{K} - \frac{0,058}{2}mx\log(\mathrm{T}) - \frac{0,058}{2}my\log(\mathrm{OH}^-),$$

$E_0$ étant le potentiel de demi-vague de l'ion $Cd^{++}$ simple. Si l'on mesure le déplacement de $E_{1/2}$, par exemple, en fonction du pH, les autres facteurs étant maintenus constants, la droite $E_{1/2} = f(\mathrm{pH})$ aura une pente proportionnelle au coefficient $y$. En effet,

$$\frac{\partial E_{\frac{1}{2}}}{\partial \log(\mathrm{OH}^-)} = -\frac{0,058}{2}my.$$

De même, à pH constant,

$$\frac{\partial E_{\frac{1}{2}}}{\partial \log(\mathrm{T})} = -\frac{0,058}{2}mx.$$

Il suffit donc, pour une concentration donnée en cadmium, de faire varier successivement chaque constituant (mais en le maintenant toujours en excès par rapport à $Cd^{++}$), en conservant les autres constants et de mesurer les $E_{1/2}$ correspondants. Les courbes $E_{1/2} = f(\mathrm{pH})$ et $E_{1/2} = f[\log(\mathrm{T})]$ se composeront en principe d'autant de tronçons de droites qu'il existe de valeurs pour $y$ et $x$.

*Conditions expérimentales :* $(Cd^{++}) = 5.10^{-4}$ M. — (T) varie de $10^{-2}$ à $4.10^{-1}$ M, le pH de 7 à 13,8 et la force ionique maintenue égale à 1 est assurée par Na $ClO_4$.

Dans une première série d'expériences, le pH est imposé successivement par des mélanges T + $HClO_4$, puis T pure, puis T + Na OH.

La figure ci-contre représente l'ensemble des courbes $E_{1/2} = f(pH)$ pour chaque concentration en T [6].

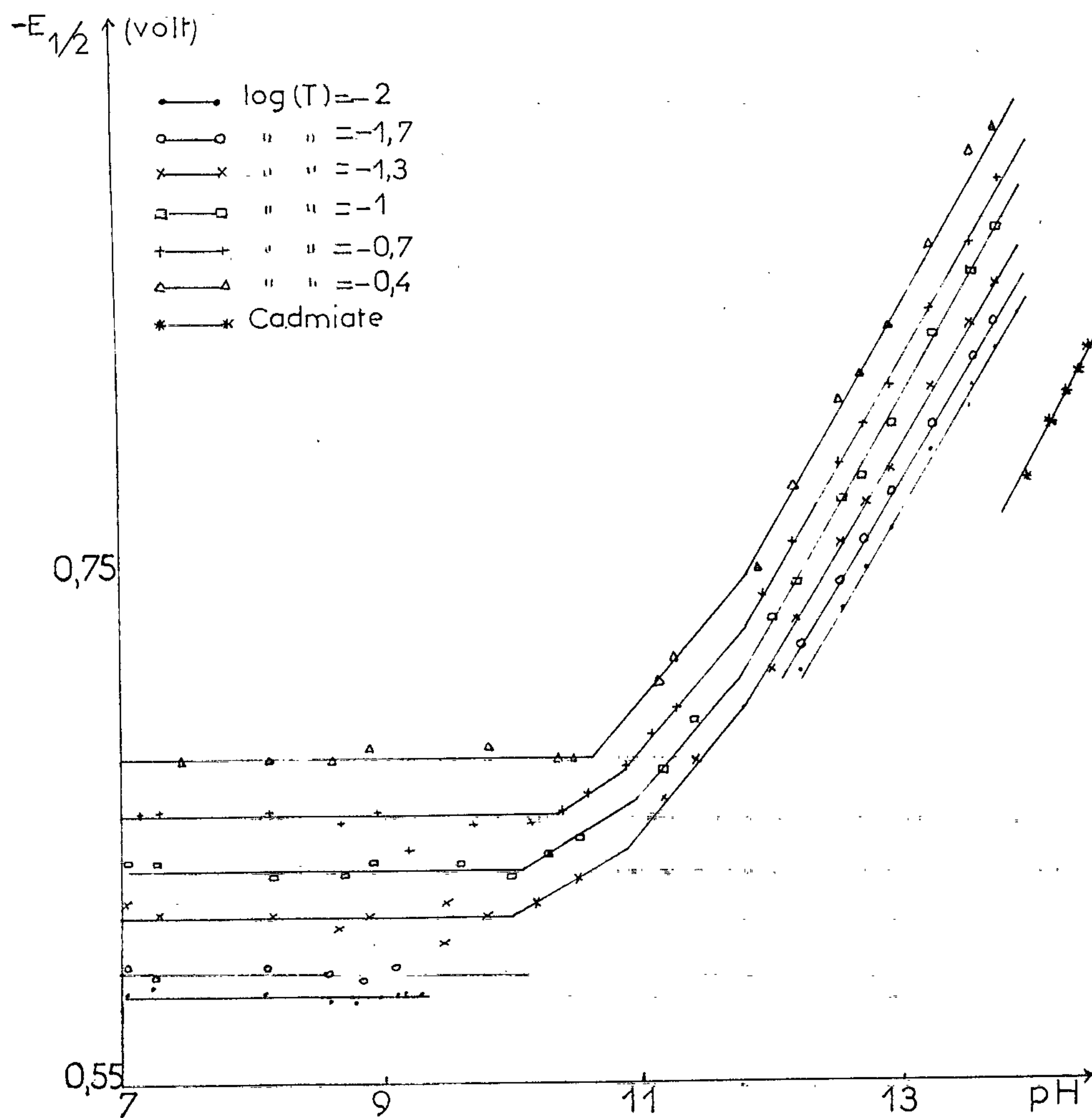



Fig. 1.

De pH 7 à 10 : $E_{1/2}$ est indépendant du pH.

De pH 10 à 10,8 : la pente est voisine de 30 mV, mais la zone de stabilité est très étroite et l'existence du complexe doit être confirmée.

De pH 10,8 à 11,8 : $\partial E_{1/2}/\partial$ pH atteint 86 mV, d'où $my = 3$.

Inversement, à partir de ces données expérimentales, on peut tracer les courbes $E_{1/2} = f[\log(T)]$ pour différents pH. Elles sont composées de deux droites de pente respective 29 et 58 mV, ce qui donne $mx = 1$ ou 2.

Les complexes possibles renferment donc par $Cd^{++}$ une ou deux molécules de T et 0, 1, 2 ou 3 $OH^-$.

Ces résultats ont été confirmés par des mesures de solubilité effectuées sur des mélanges triéthanolamine-cadmium où l'excès de complexant était insuffisant pour maintenir tous les ions métalliques en solution.

Pour compléter l'étude précédente, nous avons utilisé, pour faire varier le pH, des tampons aux phosphates et carbonates de sodium.

Toutes autres conditions (pH, T) étant semblables, les potentiels trouvés se sont avérés très différents, ce qui laisserait supposer une participation de l'anion aux complexes.

| | T. | pH. | | $E_{\frac{1}{2}}$ (V). |
|---|---|---|---|---|
| Exemple : | $2.10^{-1}$ M......... | 10,90 | – | – 0,675 |
| | $2.10^{-1}$ M......... | 10,90 | $(PO_4\overline{\overline{H}}) = 2,5.10^{-2}$ ; $(PO_4^{\equiv}) = 2,5.10^{-2}$ | – 0,715 |

Après avoir déterminé la forme complexante de l'anion considéré (par exemple, $PO_4\overline{\overline{H}}$ seul est sans effet sur $E_{1/2}$, tandis que $PO_4^{\equiv}$ le fait reculer) nous avons étudié les déplacements de $E_{1/2}$ en fonction successivement de chacun des trois facteurs : $PO_4^{\equiv}$, T, pH, en maintenant les autres constants.

En présence de phosphates, les résultats sont les suivants :

— de pH 9,5 à 12, $E_{1/2}$ est indépendant du pH, mais varie en fonction de log $(PO_4^{\equiv})$, comme de log (T), suivant une droite de pente 58 mV; le complexe formé renferme donc par cadmium : 2 $PO_4^{\equiv}$, 2 T et pas de $OH^-$;

— au-delà de pH 12, $\partial E_{1/2}/[\partial \log (PO_4^{\equiv})]$ est nul et l'on retrouve les composés sans phosphates où chaque $Cd^{++}$ est lié à 3 $OH^-$ et 1 ou 2 T, déterminés ci-dessus.

Le cas des carbonates est plus compliqué.

Le forme complexante est $CO_3^{=}$, et il faut distinguer deux cas selon que $CO_3^{=}$ est ou non en très gros excès.

Le tableau suivant résume les potentiels obtenus en fonction du pH pour (T) = $2.10^{-1}$ M, $(Cd^{++}) = 5.10^{-4}$ M et deux valeurs de $(CO_3^{=})$ :

| pH. | $-E_{\frac{1}{2}}$ (V). | pH. | $-E_{\frac{1}{2}}$ (V). |
|---|---|---|---|
| | log $(CO_3^{=}) = -1,50$. | | |
| 10,10 | 0,675 | 11,40 | 0,710 |
| 10,24 | 0,675 | 11,80 | 0,720 |
| 10,44 | 0,675 | 12,25 | 0,755 |
| 10,72 | 0,680 | 12,39 | 0,775 |
| 10,95 | 0,690 | 12,73 | 0,805 |
| 11,08 | 0,695 | 13,29 | 0,860 |
| 11,30 | 0,705 | | |
| | log $(CO_3^{=}) = -0,70$. | | |
| 10,29 | 0,715 | 12,41 | 0,780 |
| 11,05 | 0,715 | 12,71 | 0,800 |
| 11,60 | 0,715 | 13,33 | 0,860 |

Dans le premier cas, il peut se former, selon le pH, trois complexes renfermant respectivement 0, 1 ou 3 $OH^-$ par cadmium, tandis qu'en présence d'un très grand excès de carbonates, seules existent les première et troisième espèces. L'étude des variations de $E_{1/2}$ en fonction successivement de log ($CO_3^{=}$), puis de log T (les autres facteurs étant maintenus constants) montre que :

1° aux pH correspondant au premier complexe, à la fois le nombre de $CO_3^{=}$ et de T liés à l'ion métallique peut être 1 ou 2; il semble donc que l'introduction de carbonates dans le milieu entraîne une substitution totale des $OH^-$ par les $CO_3^{=}$;

2° dans la zone du composé à 1 $OH^-$, seul 1 $CO_3^{=}$ est lié au cadmium, T pouvant encore être égal à 1 ou 2; la substitution n'est plus que partielle : il y a coexistence dans les ions complexes formés de l'anion et de l'oxhydrile;

3° enfin, dans la zone plus alcaline, les ions carbonates n'interviennent plus et l'on retrouve des complexes simples à 3 $OH^-$ et une ou deux molécules de triéthanolamine par métal.

Le tableau suivant résume les espèces formées en présence d'un fort excès de triéthanolamine ($10^{-1}$ M pour $Cd^{++} = 5.10^{-4}$ M).

| Série sans anion. | Série avec $CO_3^{=}$. | Série avec $PO_4^{\equiv}$. |
|---|---|---|
| $10 < pH < 10,8$ | $10 < pH < 10,5$ | – |
| $[T_2 Cd(OH)]^+$ | $[T_2 Cd(CO_3)]^0$ | |
| $10,8 < pH < 11,8$ | $10 < pH < 11,7$ | $10 < pH < 12$ |
| $[T_2 Cd(OH)_2]^0$ | $[T_2 Cd(CO_3)_2]^{=}$ | $[T_2 Cd(PO_4)_2]^{4-}$ |
| – | $10,5 < pH < 11,7$ | – |
| | $[T_2 Cd(OH)(CO_3)]^-$ | |

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) M. Gibaud-Smith, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1930.

(2) M Smith et P. Souchay, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3690.

(3) M. Smith et P. Souchay, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3860.

(4) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 581-619.

(5) Nous symbolisons la triéthanolamine par (T).

(6) Figure également la courbe de réduction du cadmiate de sodium à différents pH; elle est très décalée vers les potentiels négatifs, par conséquent, ce composé n'intervient pas dans les phénomènes étudiés.

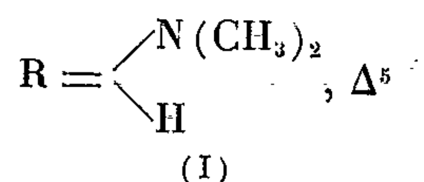
(*Laboratoire de Travaux Pratiques de Chimie générale,*
8, *rue Cuvie, Paris,* 8e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdes* (1). *Stéroïdes substitués en position 18, à partir des alcaloïdes du groupe de la conanine.* Note (*) de

MM. **Maurice-Marie Janot**, **Xavier Lusinchi** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

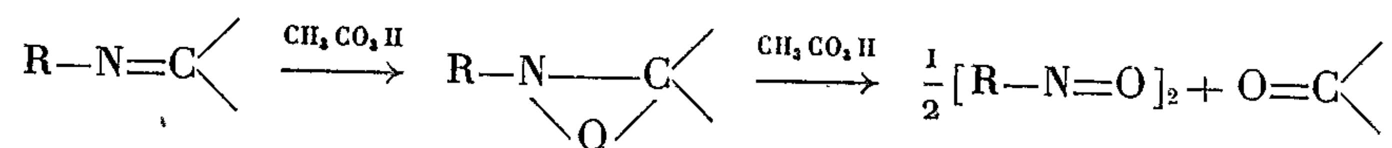
L'oxydation de la N-déméthylconan-5α ène-N-(20) one-3, par une mole de peracide, donne l'oxazirane (VII). Une seconde mole de peracide conduit à l'oximino-18 pregnane-5α dione-3.20, facilement déshydratée en nitrile (IX). A partir de ce nitrile, de nombreux dérivés du pregnane, oxygénés en 18 peuvent être préparés et, à titre d'exemple, la (20S)-pregnane-5α ol-20 one-3 lactone-18→20 (IX).

L'intérêt des stéroïdes substitués en 18 a conduit différents chercheurs à étudier la dégradation de l'hétérocycle de la conanine (I) ($R = H_2$). Jeger et ses collaborateurs (2) ont obtenu l'hydroxy-18 progestérone (III), par oxydation nitreuse de la N-déméthylcona-5α diène-4, N-(20) one-3, (II), ($R = O$, $\Delta^4$) facilement accessible à partir de la conessine,



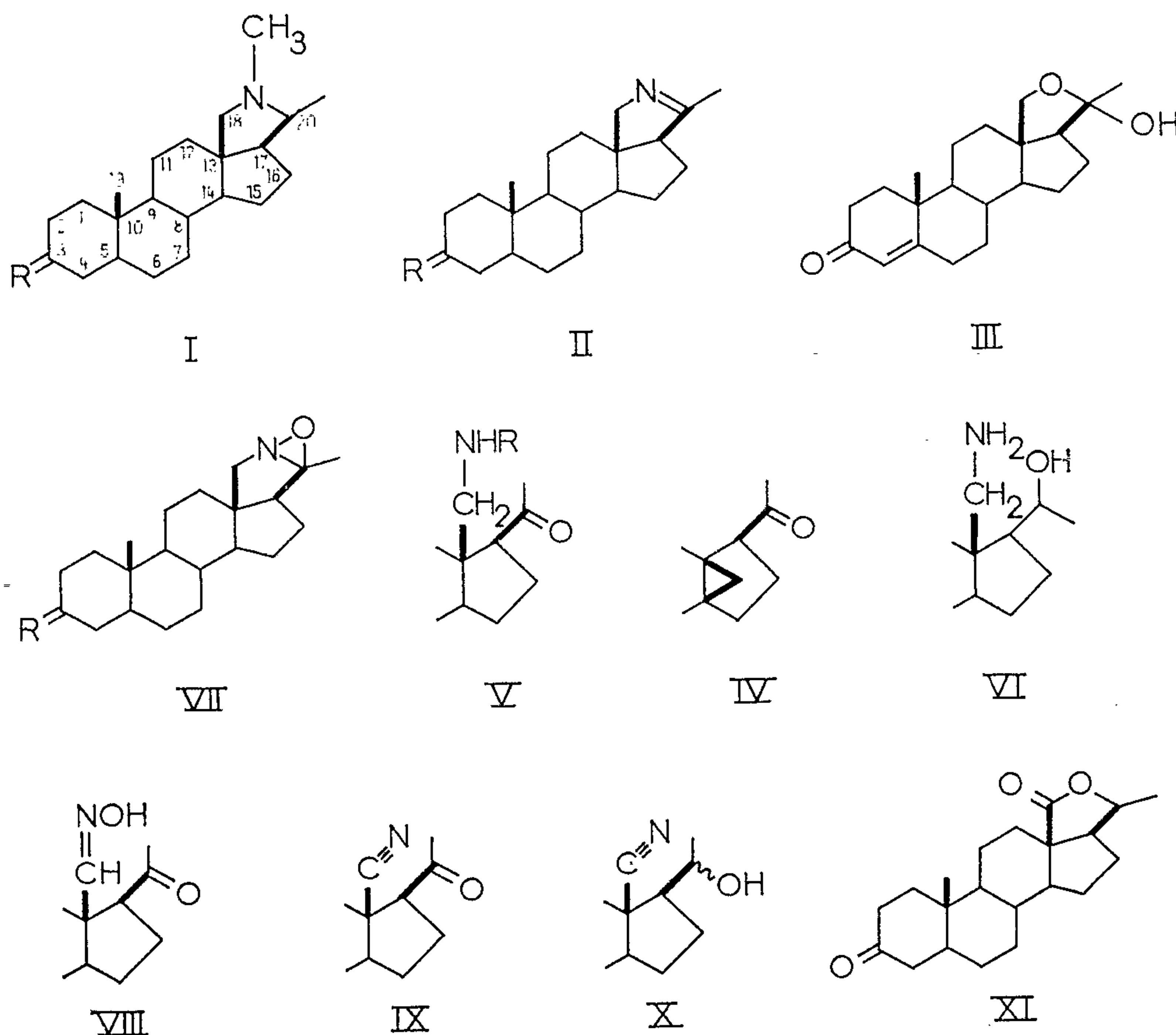

Šorm et coll. (3) et Dauben et Lang (4) ont montré que l'oxydation nitreuse du système pyrroline, à structure d'imine (II), conduit, surtout, à des dérivés du type *cyclo*-13.14 (IV). Par benzoylation (5), l'hétérocycle de la pyrroline (II) est ouvert et, à partir de l'amide (V) ($R = C_6H_5CO$), différents dérivés amino-18 du type (VI) ont été préparés. Cette fonction amine primaire n'a pu être dégradée plus avant et son oxydation nitreuse conduit à des composés *cyclo*-13.14.

Emmons (6) a étudié l'action des peracides sur les bases de Schiff et a établi qu'en traitant une imine par une mole d'acide peracétique, un atome d'oxygène est fixé, conduisant à un oxazirane. Celui-ci peut être oxydé par une seconde mole de peracide, avec ouverture de l'hétérocycle et formation d'un composé nitroso-dimère et d'une fonction carbonyle, suivant la réaction




Nous avons préparé, à partir de la dihydroconessine, la pyrroline (II) ($R = O$) ou N-déméthylconan-5α ène-N-(20) one-3, déjà connue (3). Lord Todd et coll. (7) signalent que l'oxydation des méthyl-2 pyrrolines par l'eau oxygénée à 30 vol ne conduit pas, au contraire des pyrrolines non substituées en 2, aux oxaziranes attendus. Les conditions de cette oxydation étant différentes de celles d'Emmons (6), nous avons étudié l'action des peracides sur la pyrroline (II). Nous avons utilisé l'acide *p*-nitroperbenzoïque décrit par Vilkas (8).

L'action d'une mole d'acide *p*-nitroperbenzoïque sur la N-déméthylconan-5 α ène-N-(20) one-3, en solution dans le chloroforme conduit, avec *un rendement pratiquement quantitatif*, à l'oxazirane (VII) (R = O) F 140-141° (éthanol-eau), $[\alpha]_D + 53°$ ($CHCl_3$, $c = 1$ %), pour $C_{21}H_{31}O_2N$, calculé %, C 76,55; H 9,48; O 9,71; N 4,25; trouvé %, C 76,48; H 9,41; O 9,64; N 4,43. Ce composé libère de l'iode en présence d'iodure de potassium et d'acide acétique. Son caractère non basique permet de préparer l'éther diméthylique en 3 (5) (VII) [R = $(OCH_3)_2$] par action du méthanol en présence de catalyseur acide; F 209-210° (acétone), $[\alpha]_D + 31°$ ($CHCl_3$, $c = 1$ %) pour $C_{23}H_{37}O_3N$, calculé %, C 73,56; H 9,93; O 12,78; N 3,73; trouvé %, C 73,61; H 10,18; O 12,96; N 4,02.




Une seconde mole de peracide conduit à un composé auquel nous attribuons, provisoirement, la formule du dérivé oximino-18 (VIII). Le même dérivé peut être obtenu par l'action directe de deux moles de peracide sur la N-déméthylconanènone; le rendement est de l'ordre de 70 %. Ce composé (VIII), F 189-190, $[\alpha]_D + 34°$ ($CHCl_3$, $c = 1,1$ %), répond à la formule $C_{21}H_{31}O_3N$, calculé %, C 73,00; H 9,05; N 4,05; trouvé %, C 72,50; H 8,83; N 4,29. Certains caractères physiques : infrarouge, bande C=N à 1590 $cm^{-1}$; R. M. N., absence de protons du type $—COCH_3$, font admettre

une interaction entre les groupes oxime et cétone et la structure réelle du composé (VIII) sera discutée ailleurs. Ce dérivé est facilement déshydraté, dans la pyridine, en présence de $POCl_3$, et conduit au nitrile (IX), ce qui est bien un caractère d'oxime.

La nor-18 nitrilo-13 pregnane-5 α dione-3.20, (IX), F 188-189° (éthanol), $[\alpha]_D^{t} + 41°$ ($CHCl_3$, $c = 1$ %); pour $C_{21}H_{29}O_2N$, calculé %, C 77,02; H 8,93; O 9,77; N 4,28; trouvé %, C 77,52; H 9,25; O 9,46; N 4,47, présente dans l'infrarouge une bande C≡N faible à 2230 $cm^{-1}$; c'est un produit neutre conduisant, dans le méthanol acide, à la nor-18 nitrilo-13 diméthoxy-3.3' pregnane-5 α one-20, F 186-187°, pour $C_{23}H_{35}O_3N$, calculé %, C 73,95; H 9,45; O 12,85; trouvé %, C 74,04; H 9,62; O 13,27. Celle-ci, réduite dans l'éthanol par le borohydrure de potassium, conduit au mélange des deux alcools épimères en 20 (X), avec prédominance inattendue du dérivé 20 α. En effet, le nitrile alcool (X), hydrolysé en milieu acide dans les conditions données par Barton ([10]) à propos de composés du même type, conduit à un mélange de deux lactones duquel peut être séparée, par chromatographie et en quantité prépondérante, la (20 S)-pregnane-5 α ol-20 one-3 lactone-18 → 20, F 172-173°, identique à la lactone (XI), F 175-176° (infrarouge, R. M. N., F mélangé) préparée par Le Men ([11]) à partir de la paravallarine.

(*) Séance du 11 mars 1963.


([1]) Alcaloïdes stéroïdes (XVI) : M.-M. JANOT, F. KHUONG-HUU-LAINÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

([2]) F. BUZETTI, W. WICKI, J. KALVODA et O. JEGER, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 388.

([3]) J. HORA, V. ČERNÝ et F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 2771.

([4]) W. G. DAUBEN et P. LANG, *Tetrahedron Letters*, n° 11, 1962, p. 453.

([5]) V. ČERNÝ et F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun*, 25, 1960, p. 2841.

([6]) W. D. EMMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5739, 6522.

([7]) R. BONNET, V. M. CLARK et A. TODD, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2102.

([8]) M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1401.

([9]) M.-M. JANOT, X. LUSINCHI et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2109.

([10]) D. H. R. BARTON, J. M. BEATON, L. E. GELLER et M. M. PECHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4076.

([11]) J. LE MEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 860.



(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques dérivés du dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane.* Note (*) de M. **Bernard Picouays**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre d'une étude de la série du dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane, une série d'acides dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane carboxyliques-1 substitués en position 4 ont été préparés ainsi que les esters éthyliques correspondants.

Les dérivés du dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane présentent un intérêt théorique évident en raison à la fois de leur caractère alicyclique et de leur structure géométrique définie.

C'est dans cet esprit que nous avons été amenés à préparer certains acides dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane carboxyliques-1 substitués en position 4 ainsi que leurs esters éthyliques.

Le corps de départ est le dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane dicarboxylate d'éthyle-1.4 (I) ($C_{14}H_{18}O_6$) qui a été obtenu par la méthode de Roberts [1].

Ce produit F 113°C [1] nous permet de passer directement par hydrolyse acide à l'acide dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane dicarboxylique-1.4 (II) ($C_{10}H_{10}O_6$) F 286°C [2].

A partir de ce diacide nous pouvons poursuivre nos synthèses selon deux directions :

1° Par décarboxylation de (II) nous avons préparé l'acide dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane carboxylique-1 (III) ($C_9H_{10}O_4$) déjà obtenu par Guha [2] F 216°C (lit. 216-217°).

A partir de (III) nous avons préparé l'ester dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane carboxylate d'éthyle-1 (IV) ($C_{11}H_{14}O_4$) F 78°C.

2° Préparation de l'acide dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane carboxylique-4 carboxylate d'éthyle-1 (V) ($C_{12}H_{14}O_6$).

Plusieurs méthodes ont été essayées pour la préparation de ce produit F 165°C. L'estérification partielle de (II) en présence d'acide sulfurique concentré nous a donné les meilleurs résultats. Nous avons poursuivi nos recherches dans deux directions à partir de l'acide ester (V).

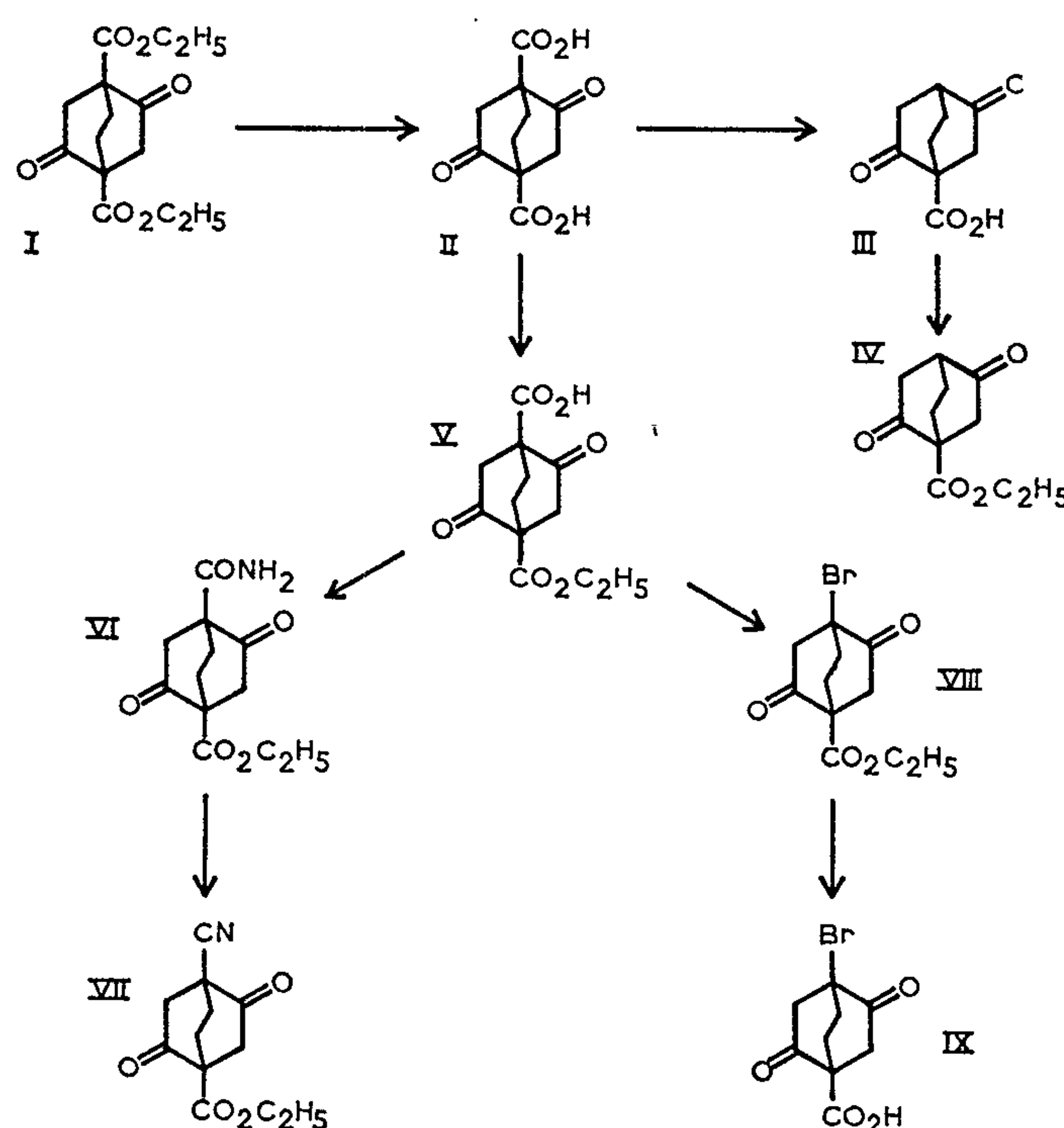
*a.* Le passage de (V) au dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane amide-4 carboxylate d'éthyle-1 (VI) ($C_{12}H_{15}O_5N$) se fait avec un bon rendement (87 %) par la méthode de Wieland et Boissonnas [3].

L'amide ester (VI) F 145°C, par déshydratation en présence de $POCl_3$ donne avec 77 % de rendement le dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane nitrile-4 carboxylate d'éthyle-1 (VII) ($C_{12}H_{13}O_4N$) F 165°C.

*b.* L'acide ester (V) nous permet aussi de préparer par la méthode de Simonini [4], l'ester bromé (VIII) dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane bromo-4 carboxylate d'éthyle-1 ($C_{11}H_{13}O_4Br$).

Cet ester bromé par hydrolyse bromhydrique nous donne l'acide dioxo-2.5 bicyclo-(2.2.2) octane bromo-4 carboxylique-1 (IX) ($C_9H_9O_4Br$) F 256°C, se sublime à 230°.

Ces synthèses sont actuellement poursuivies et une étude physico-chimique (moments dipolaires, fréquences infrarouges, constantes d'ionisation) ainsi qu'une étude de la stabilité en milieu alcalin sont actuellement en cours.




(1) F 112°C : J. D. ROBERTS, W. T. MORELAND et W. FRAZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 637.

(2) F 286°C : P. C. GUHA, *Ber.*, 72, 1939, p. 1359.

(3) T. WIELAND, W. SCHÄFER et E. BOKELMANN, *Ann.*, 573, 1951, p. 99; R. A. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 874.

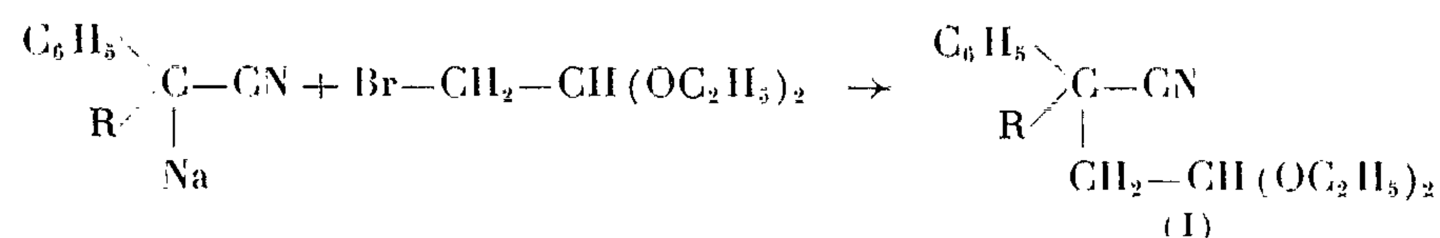
(4) J. KLEINBERG, *Chem. Rev.*, 40, 1947, p. 381; J. D. ROBERTS et V. C. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3176.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des aldéhydes-nitriles succiniques α, α-disubstitués et leur transformation en acides et imides succiniques correspondants.* Note (*) de M. **Guy Poulain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du bromacétal sur les dérivés sodés des acétonitriles α, α-disubstitués conduit aux acétals-nitriles succiniques; ceux-ci par hydrolyse donnent les aldéhydes-nitriles correspondants. L'oxydation de ces derniers par le nitrate d'argent ammoniacal conduit aux imides succiniques disubstituées, alors que l'hydrolyse oxydante des acétals-nitriles permet d'accéder directement aux diacides.

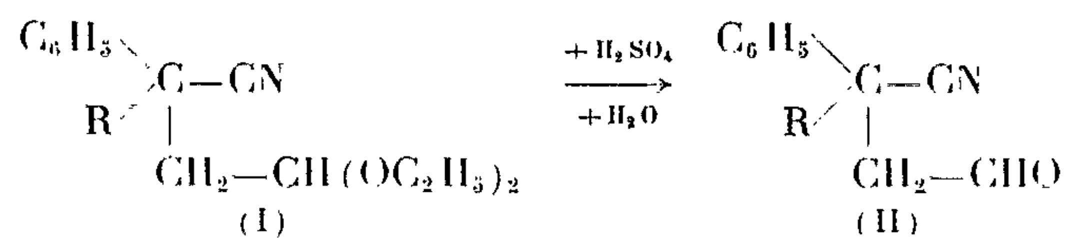
Avec F. Salmon-Legagneur nous avons montré, dans une Note précédente [1], que la condensation du bromacétal sur les dérivés sodés des acétonitriles α, α-disubstitués conduisait aux nitriles-acétals (I) :



Cette méthode avait été appliquée au cas où $R = C_6H_5$, $C_6H_5—CH_2$, $n$-$C_3H_7$ et $C_6H_{11}$ (cyclohexyl). Nous avons généralisé cette méthode et l'avons plus particulièrement appliquée à de nouveaux termes alcoylés.

Pour tous ces nouveaux composés obtenus, la sodation des acétonitriles disubstitués correspondants, a été effectuée par l'amidure de sodium dans l'éther anhydre. Les acétals-nitriles nouveaux ainsi préparés sont des liquides visqueux distillables sous pression réduite; leur point d'ébullition est indiqué au tableau I ci-après.

L'hydrolyse ménagée de ces acétals-nitriles (I) en vue d'obtenir les aldéhydes nitriles (II), est effectuée par l'acide sulfurique dilué en milieu hydroalcoolique à l'ébullition.



Tous les aldéhydes-nitriles (II) ainsi obtenus sont liquides et s'isolent par distillation sous pression réduite. Nous donnons au tableau I leur point d'ébullition, ainsi que le point de fusion des semicarbazones correspondantes.

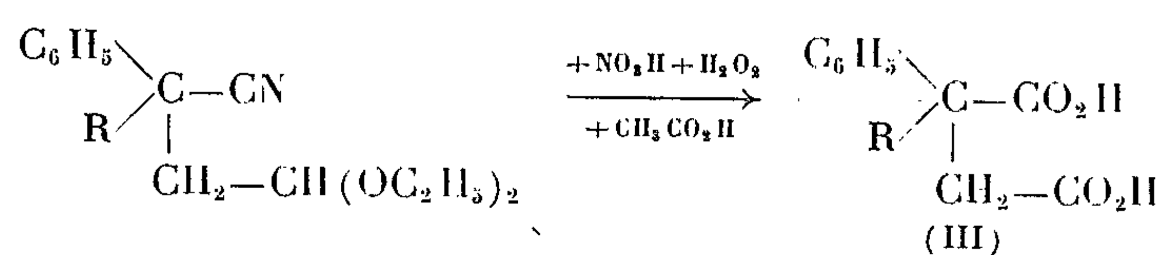
Les constantes des acétals-nitriles et des aldéhydes-nitriles pour $R=C_6H_5$, $C_6H_5—CH_2$, $C_6H_{11}$ (cyclohexyl) et $n$-$C_3H_7$ ont été précédemment données dans une Note antérieure [1].

L'étude des propriétés particulières de ces aldéhydes-nitriles et de leurs acétals correspondants s'est montrée particulièrement intéressante.

TABLEAU I.

| R. | Acétals-nitriles (I). Formules. | É (°/mm Hg). | Aldéhydes-nitriles (II) et semicarbazones SC. Formules. | É (°/mm Hg). | F (°C). |
|---|---|---|---|---|---|
| H.............. | $C_{14}H_{19}NO_2$ (2) | $134-137/_2$ | $C_{10}H_9NO$ (2) | $115-117/_{1,3}$ | |
| | | | SC : $C_{11}H_{12}N_4O$ | | 159 |
| $CH_3$............ | $C_{15}H_{21}NO_2$ | $104/_{0,6}$ | $C_{11}H_{11}NO$ | $108/_{0,8}$ | |
| | | | SC : $C_{12}H_{14}N_4O$ | | 165 |
| $C_2H_5$........... | $C_{16}H_{23}NO_2$ | $108/_{0,4}$ | $C_{12}H_{13}NO$ | $117/_{0,7}$ | |
| | | | SC : $C_{13}H_{16}N_4O$ | | 167 |
| $n$-$C_4H_9$......... | $C_{18}H_{27}NO_2$ | $138-140/_1$ | $C_{14}H_{17}NO$ | $158/_2$ | |
| | | | SC : $C_{15}H_{20}N_4O$ | | 177 |
| $n$-$C_5H_{11}$......... | $C_{19}H_{29}NO_2$ | $170/_{2,5}$ | $C_{15}H_{19}NO$ | $134/_{0,8}$ | |
| | | | SC : $C_{16}H_{22}N_4O$ | | 142 |
| $n$-$C_6H_{13}$......... | $C_{20}H_{31}NO_2$ | $141-143/_{0,5}$ | $C_{16}H_{21}NO$ | $168-170/_2$ | |
| | | | SC : $C_{17}H_{24}N_4O$ | | 137 |
| $n$-$C_7H_{15}$......... | $C_{21}H_{33}NO_2$ | $170-172/_{1,6}$ | $C_{17}H_{23}NO$ | $160/_1$ | |
| | | | SC : $C_{18}H_{26}N_4O$ | | 124 |
| $n$-$C_8H_{17}$. ....... | $C_{22}H_{35}NO_2$ | $166-168/_{0,8}$ | $C_{18}H_{25}NO$ | $175/_{1,4}$ | |
| | | | SC : $C_{19}H_{28}N_4O$ | | 114 |
| $C_6H_5CH_2-CH_2$... | $C_{22}H_{27}NO_2$ | $192-194/_{0,5}$ | $C_{18}H_{17}NO$ | $188/_{0,2}$ | |
| | | | SC : $C_{19}H_{20}N_4O$ | | 171 |

En effet, il nous a été possible de passer directement des acétals-nitriles (I) aux diacides succiniques (III). Dans ce but, les acétals-nitriles (I) sont traités pendant 2 h à l'ébullition en milieu hydroacétique par l'acide nitrique au demi et l'eau oxygénée.

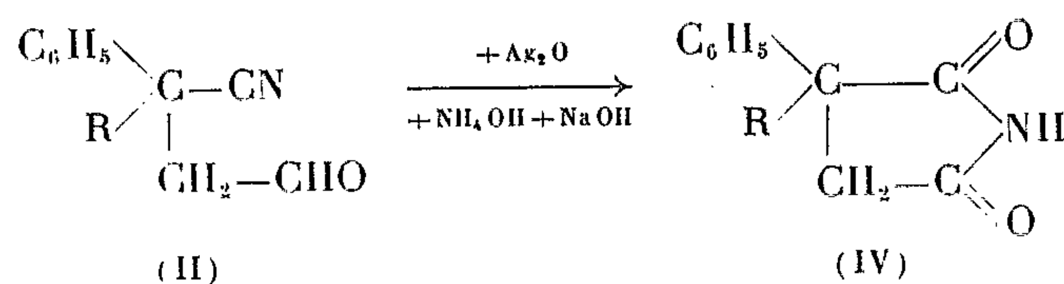



Cette méthode, constituant une nouvelle voie d'accès aux diacides succiniques disubstitués permet d'en réaliser la synthèse en deux opérations à partir des acétonitriles α, α-disubstitués, et ceci avec un rendement global de l'ordre de 70 %. De plus les acides ainsi obtenus sont généralement très purs et peuvent être employés tels quels dans des synthèses ultérieures.

Nous avons ainsi préparé un certain nombre de diacides déjà connus et quelques diacides nouveaux. Nous donnons au tableau ci-après les points de fusions de tous les diacides préparés par cette méthode.

Par contre l'oxydation des aldéhydes-nitriles (II), par le nitrate d'argent ammoniacal activé par la soude, ne conduit pas à l'acide-nitrile attendu

mais à l'imide (IV), ceci avec des rendements variables suivant les termes.




Cette oxydation est conduite en milieu hydroalcoolique au bain-marie bouillant.

Les imides ainsi obtenues, et dont certaines sont nouvelles, sont notées au tableau II.

TABLEAU II.

| | Diacides. | | Imides. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| R. | Formules. | F (°C). | Formules. | É (°/mmHg). | F (°C). |
| $CH_3$.................. | $C_{11}H_{12}O_4$ [10] | 167 | $C_{11}H_{11}NO_2$ [9] | – | 83 |
| $C_2H_5$............... | $C_{12}H_{14}O_4$ [[5], [4]] | 159-160 | $C_{12}H_{13}NO_2$ [9] | – | 99-100 |
| $n$-$C_3H_7$............ | $C_{13}H_{16}O_4$ [3] | 164-165 | $C_{13}H_{15}NO_2$ [9] | $164/_{0,5}$ | – |
| $n$-$C_4H_9$............ | $C_{14}H_{18}O_4$ | 152 | $C_{14}H_{17}NO_2$ | – | 72 |
| $n$-$C_5H_{11}$............ | $C_{15}H_{20}O_4$ | 128-130 | $C_{15}H_{19}NO_2$ | $178/_1$ | – |
| $n$-$C_6H_{13}$............ | $C_{16}H_{22}O_4$ | 136-138 | $C_{16}H_{21}NO_2$ | $190/_{1,6}$ | – |
| $n$-$C_7H_{15}$............ | $C_{17}H_{24}O_4$ | 118-120 | $C_{17}H_{23}NO_2$ | $218/_{1,8}$ | – |
| $n$-$C_8H_{17}$............ | $C_{18}H_{26}O_4$ | 106-108 | $C_{18}H_{25}NO_2$ | $220/_{1,2}$ | – |
| $C_6H_5$.............. | $C_{16}H_{14}O_4$ [6] | 197-199 | $C_{16}H_{13}NO_2$ [6] | – | 139-140 |
| $C_6H_5CH_2$........... | $C_{17}H_{16}O_4$ [7] | 195-196 | $C_{17}H_{15}NO_2$ [7] | – | 120 |
| $C_6H_5CH_2—CH_2$..... | $C_{18}H_{18}O_4$ [8] | 210 | $C_{18}H_{17}NO_2$ [8] | – | 134-135 |
| $C_6H_{11}$ (cyclohexyl)... | $C_{16}H_{18}O_4$ | 213-214 | $C_{16}H_{19}NO_2$ | – | 175 |

(*) Séance du 11 mars 1963.

[1] F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 702.

[2] F. BERGEL, N. C. HINDLEY, A. L. MORRISSON et H. RINDERKNECHT, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 269-272.

[3] G. BELLOMONTE et V. ROSNATI, *Gazzetta Chimica Italiana*, 89, 1959, p. 1242.

[4] A. FOUCAUD, *Thèse Doctorat ès sciences*, Rennes, 18 juin 1960, p. 29.

[5] E. J. CRAGOE, CH. M. ROBB et J. M. SPRAGUE, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.

[6] F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580-585.

[7] F. SALMON-LEGAGNEUR et H. LE MOAL, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 126.

[8] F. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 27.

[9] C. A. MILLER et LOREN M. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4895.

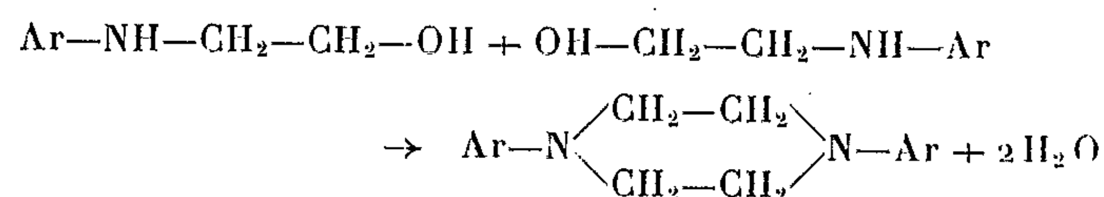
[10] P. A. S. SMITH et J. P. HORWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3418.

*(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences et de l'E.N.S.C.R., quai Dujardin, Rennes.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des pipérazines NN'-diarylées.* Note (*) de MM. **Alain Verdier** et **Armand Lattes**, présentée par M. Marcel Delépine.

La déshydratation catalytique des N-arylamino-2 éthanols en phase homogène, avec l'acide paratoluène sulfonique comme catalyseur, conduit aux pipérazines NN'-diarylées avec d'excellents rendements.

Les différentes méthodes de déshydratation catalytique des N-arylamino-2 éthanols, à fonction amine secondaire, mettant en jeu des procédés de catalyse hétérogène, conduisent aux pipérazines symétriques NN'-diarylées correspondantes [(1), (2)]. Il a pu être mis en évidence, dans un travail précédent (3), que la réaction globale



$$Ar{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + OH{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}Ar \rightarrow Ar{-}N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N{-}Ar + 2H_2O$$

était en partie influencée par l'encombrement de l'atome d'azote de l'amino-alcool. Cette influence se traduit par un abaissement du rendement en pipérazine lorsque le radical aryl porte un groupement en ortho de la fonction amine. En examinant ces préparations, nous pouvons voir, dans le tableau ci-dessous, que déjà la NN'-di-orthotolylpipérazine s'obtient avec un faible rendement et que l'homologue di-orthoanisyl ne peut être préparé directement sur alumine.

Tableau I.

| Ar. | Rendements en pipérazine (%). Silicate d'alumine (1). | Alumine. |
|---|---|---|
| $C_6H_5$ | 54 | 29,5 (2) |
| $o$-$CH_3(C_6H_4)$ | 27 | 16,5 (2) |
| $m$-$CH_3(C_6H_4)$ | – | 42,5 |
| $p$-$CH_3(C_6H_4)$ | 95 | 95 (2) |
| $o$-$OCH_3(C_6H_4)$ | 10 | Traces |
| $p$-$OCH_3(C_6H_4)$ | 50 | 22 |

Dans l'espoir d'améliorer ces résultats, nous avons entrepris l'étude catalytique de la réaction de déshydratation en milieu homogène.

Dans ce but, nous avons utilisé l'acide paratoluène sulfonique comme catalyseur dans la proportion de 5 % en poids par rapport à l'amino-alcool. En chauffant le mélange de ces deux corps aux environs de 300°, la déshydratation se produit régulièrement, l'eau étant éliminée au fur et à mesure de sa formation. Par addition d'alcool éthylique, on sépare facilement les pipérazines qui précipitent. Elles sont ensuite purifiées par recristallisation.

Nous avons pu ainsi préparer les pipérazines suivantes avec des rendements bien supérieurs à ceux qui avaient déjà été obtenus par d'autres procédés.

TABLEAU II.

| Ar. | Rendements (%). | F (°C). Mesuré. | F (°C). Littérature. | Références. |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | 86 | 164 | 163 | (1) et (2) |
| $o$-$CH_3(C_6H_4)$ | 53 | 174 | 174 | (1) et (2) |
| $m$-$CH_3(C_6H_4)$ | 88 | 126 | 126 | (1) |
| $p$-$CH_3(C_6H_4)$ | 95 | 190 | 189-190 | (1) et (2) |
| $o$-$OCH_3(C_6H_4)$ | 42 | 170-171 | 139 | (1) |
| $p$-$OCH_3(C_6H_4)$ | 78 | 233 | 233 | (1) |

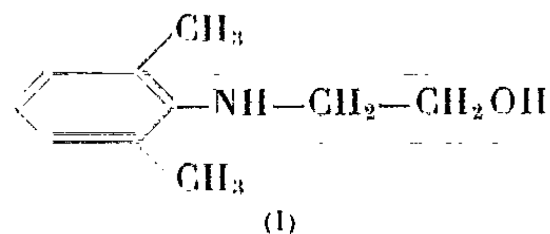
La pureté des composés obtenus a été vérifiée par l'analyse élémentaire. Tous nos produits, qui avaient déjà été décrits, présentent les mêmes caractères physiques que ceux qui avaient été préparés par d'autres voies, à l'exception de la di-orthoanisylpipérazine dont le point de fusion est nettement supérieur à celui qui avait été indiqué.

L'analyse de notre composé (calculé %, C 72,45; H 7,43; N 9,39; trouvé %, C 72,04; H 7,67; N 9,41) nous permet de ne pas mettre en cause sa pureté. La seule différence réside dans le choix du solvant : le benzène dans notre cas, la pyridine dans les travaux précédents. Nous devons cependant signaler qu'en précipitant ce composé de sa solution pyridinique par l'alcool, il présentait déjà un point de fusion de 164-165°.

Les résultats encourageants de cette première étude sur des aminoalcools simples, nous ont incités à essayer cette méthode sur des molécules très encombrées où il ne peut être envisagé d'utiliser les techniques de catalyse hétérogène.

Dans un premier temps, par action de la monochlorhydrine du glycol sur la 2.6-diméthylaniline (vic. métaxylidine) et la 2.4.6-triméthylaniline (mésidine), en présence d'eau, nous avons préparé les deux aminoalcools correspondants :

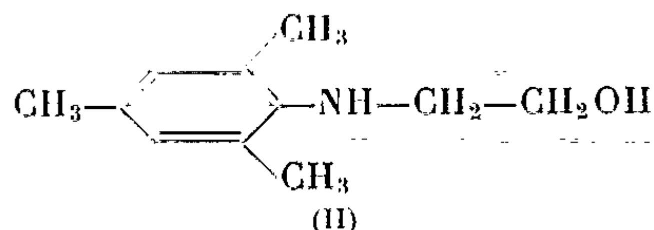
— N-vic.métaxylylamino-2 éthanol :




(I)

Rendement absolu (5) : 49 % ; rendement relatif (5) : 95 %.

— N-mésitylamino-2 éthanol :




(II)

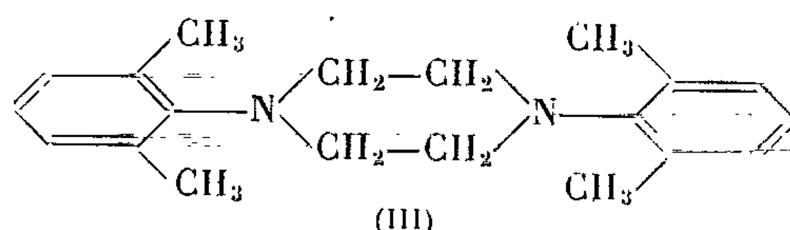
Rendement absolu (5) : 57 % ; rendement relatif (5) : 81 %.

(I) $É_9$ 147-148°; $n_D^{25}$ 1,5487. Analyse : $C_{10}H_{15}NO$, calculé %, C 72,68; H 9,21; N 8,47; trouvé %, C 71,88; H 9,23; N 8,80. Cet aminoalcool se présente comme un liquide incolore, rosissant à l'air.

(II) Aiguilles blanches. F 63° (éther de pétrole). Analyse : $C_{11}H_{17}NO$, calculé %, C 73,69; H 9,56; N 7,81; trouvé %, C 73,25; H 9,46; N 8,03.

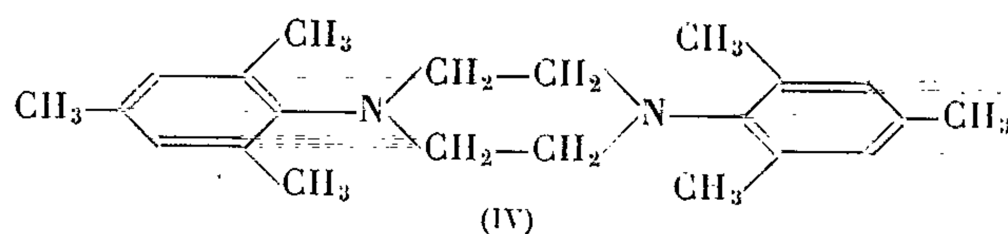
La déshydratation de ces deux nouveaux composés en présence d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur, nous a conduits aux deux nouvelles pipérazines suivantes :

— NN'-di-vic.métaxylylpipérazine :




Rendement : 16 %.

— NN'-dimésitylpipérazine :




Rendement : 26 %.

(III) Cristaux blancs; F 203-204° (alcool, éther de pétrole, benzène). Analyse : $C_{20}H_{26}N_2$, calculé %, C 81,59; H 8,90; N 9,51; trouvé %, C 80,92; H 8,70; N 9,47.

(IV) Paillettes blanches; F 188° (alcool). Analyse : $C_{22}H_{30}N_2$, calculé %, C 81,93; H 9,37; N 8,70; trouvé %, C 81,36; H 9,28; N 9,18.

Les rendements sont ici significativement abaissés, mais une observation intéressante apparaît. En effet, la pipérazine (IV), dont les atomes d'azote sont aussi encombrés que ceux du composé (II), est obtenue cependant avec un rendement nettement plus important. La seule différence réside dans la présence d'un groupement méthyle en para par rapport à l'azote dans le noyau benzénique. L'influence bénéfique de ce groupement méthyle en para avait déjà été signalée dans le cas de la diparatolylpipérazine ([2]), mais ici, en s'opposant à l'effet dû à l'encombrement stérique, elle montre que dans l'étude du mécanisme de ces réactions, nous devons tenir compte également de l'effet polaire des substituants.

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) Ju. K. Jur'ev et L. F. Gorin, *J. gen. Chem.* (U. R. S. S.), 1954, p. 1429-1432 (traduction anglaise).

([2]) A. Lattes, *Thèse Sciences État*, Paris, 1960.

([3]) J. Raynaud et A. Lattes, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4054.

([4]) F. E. Francis, *J. Chem. Soc. London*, 71, 1897, p. 426.

([5]) Rendement absolu : calculé par rapport à la totalité de l'amine mise en jeu. Rendement relatif : calculé par rapport à la totalité de l'amine qui a réagi.

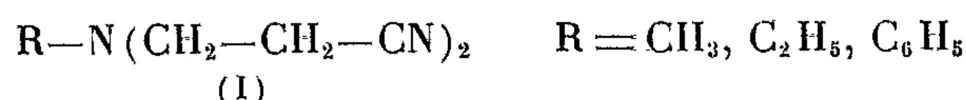
(*Laboratoire de Chimie organique et Centre de Catalyse et Pétrochimie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

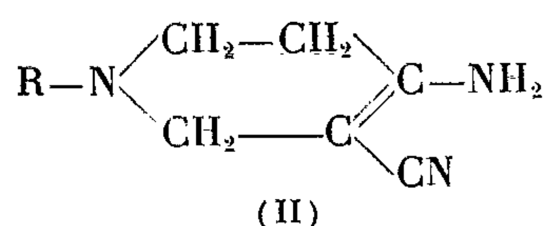
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de diamines pipéridiniques.*
Note (*) de MM. **Jean Colonge, Gérard Descotes** et **Gilbert Fresnay**, présentée par M. Marcel Delépine.

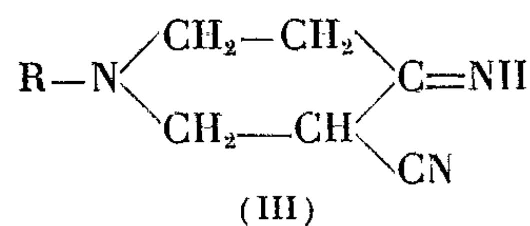
Les dérivés N-dicyanoéthylés des amines primaires, aliphatiques ou aromatiques, conduisent par cyclisation aux cyano-3 amino-4 tétrahydro-1.2.5.6 pyridines dont la forme énamine est confirmée par spectrographie infrarouge. Après réduction de ces aminonitriles en diamines correspondantes, celles-ci donnent avec le formol des di-imines, elles-mêmes réduites en diamines pipéridiniques bisecondaires.

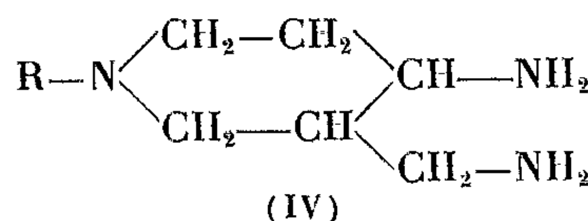
Sous l'action du phénylméthylamidure de sodium, les produits de dicyanoéthylation (I) d'amines primaires, aliphatiques ou aromatiques, subissent la cylisation signalée par Ziegler ([1]) dans le cas de dinitriles simples et donnent les *cyano*-3 *amino*-4 *tétrahydro*-1.2.5.6 *pyridines* (II). La forme imine initialement envisagée (III) et résultant du mécanisme de cette cyclisation n'est pas confirmée par spectrographie infrarouge. On trouve, en effet, dans les spectres, les bandes caractéristiques des groupes $NH_2$ (3 400 et 3 330 $cm^{-1}$) et du groupe nitrile conjugué (2 189 $cm^{-1}$). Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par une étude récente des spectres de résonance magnétique nucléaire et infrarouge ([2]) publiée à la fin de nos propres essais et pour le cas de la cyano-3 amino-4 phényl-1 tétrahydro-1.2.5.6 pyridine (II, $R = C_6H_5$).

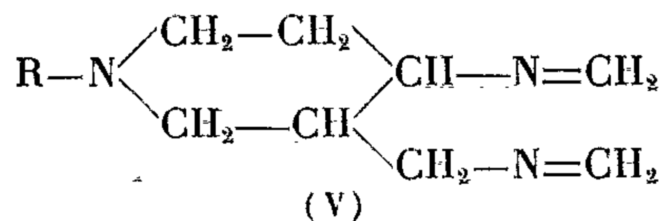
La réduction par le sodium et l'alcool de (II) conduit normalement aux diamines biprimaires correspondantes (IV). L'action du formol sur (IV) ne permet pas de réaliser des réactions de cyclisation, mais elle aboutit à des di-imines (V) instables, non isolables, mais réduites facilement en diamines bisecondaires (VI).

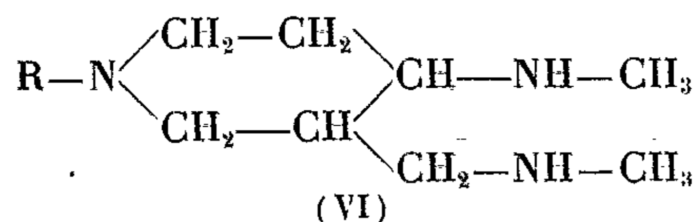



*Méthyl*-1 *cyano*-3 *amino*-4 *tétrahydro*-1.2.5.6 *pyridine* (II, $R = CH_3$) $C_7H_{11}N_3$; solide, F 124°; *picrate*, F 166°, en accord avec ([3]).

*Éthyl*-1 *cyano*-3 *amino*-4 *tétrahydro*-1.2.5.6 *pyridine* (II, R = $C_2H_5$) $C_8H_{13}N_3$; solide, F 98°; *picrate*, F 156°.

*Phényl*-1 *cyano*-3 *amino*-4 *tétrahydro*-1.2.5.6 *pyridine* (II, R = $C_6H_5$) $C_{12}H_{13}N_3$; solide, F 142°, en accord avec ([3]).

*Méthyl*-1 *amino*-4 *méthylamino*-3 *pipéridine* (IV, R = $CH_3$) $C_7H_{17}N_3$; liquide, $É_{0,5}$ 74°; $d_4^{25}$ 0,990; $n_D^{25}$ 1,5015; *tripicrate*, F 228° (déc.).

*Éthyl*-1 *amino*-4 *méthylamino*-3 *pipéridine* (IV, R = $C_2H_5$) $C_8H_{19}N_3$; liquide, $É_{0,6}$ 78°; $d_4^{25}$ 0,973; $n_D^{25}$ 1,4995; *tripicrate*, F 237° (déc.).

*Phényl*-1 *amino*-4 *méthylamino*-3 *pipéridine* (IV, R = $C_6H_5$) $C_{12}H_{19}N_3$; liquide, $É_{0,6}$ 153°; $d_4^{25}$ 1,092; $n_D^{25}$ 1,5867; *tripicrate*, F 235° (déc.).

*Méthyl*-1 *méthylaminométhyl*-3 *méthylamino*-4 *pipéridine* (VI, R = $CH_3$) $C_9H_{21}N_3$; liquide, $É_{0,6}$ 78°; $d_4^{25}$ 0,970; $n_D^{25}$ 1,4995; *tripicrate*, F 238°.

*Éthyl*-1 *méthylaminométhyl*-3 *méthylamino*-4 *pipéridine* (VI, R = $C_2H_5$) $C_{10}H_{23}N_3$; liquide, $É_{0,6}$ 76°; $d_4^{25}$ 0,952; $n_D^{25}$ 1,4931.

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) K. ZIEGLER et coll., *Ann. Chem.*, 495, 1953, p. 94.
([2]) J. GALLAGHER et G. MANN, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5110.
([3]) H. COOK et REED, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 399.

(*École Supérieure de Chimie industrielle,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

GÉOLOGIE. — *La base du flysch « sud-pyrénéen » (Navarre espagnole).* Note (*) de M. **Pierre Feuillée**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans les « vallées » de la Navarre situées au Sud des massifs primaires basques, les formations du Crétacé supérieur constituent une partie essentielle du « flysch sud-pyrénéen » de P. Lamare [1]. Comme les observations de R. Ciry [2], sur la région de la Barranca, mes recherches, qui portent sur les vallées, plus septentrionales, d'Anué, d'Imoz, d'Ulzama et de la Basaburua major, ont pour but d'établir une stratigraphie précise de ces formations [3]. Les résultats donnés ici, fondés, en l'absence de toute macrofaune, sur l'étude micropaléontologique, mettent en évidence l'existence, jamais encore démontrée, du Cénomanien dans les niveaux les plus bas de ce flysch.

1° *Le passage de l'Albien au Cénomanien* est continu et s'effectue d'une manière insensible. Les schistes noirs à nodules rouges de l'Albien, qui contiennent fréquemment des niveaux à Orbitolines, passent à leur sommet à des calcaires gréseux violets ou noirs, d'affleurement rendu souvent médiocre par une intense décalcification, et à des marnes gréseuses. Ce complexe acquiert un aspect flyschoïde et, en plaque mince, le microfaciès le plus caractéristique est celui d'un microgrès calcaire micacé, à éléments très fins dominants, à Globigérines (*Globigerina infracretacea*) et « Lagenas » (*Stomiosphæra spherica* Kaufmann). Dans les environs d'Irurzun, à la limite de la Barranca, une microfaune plus abondante a été recueillie : *Ammobaculites, Tritaxia, Lenticulina,* des Orbitolines, et *Epistomina colomi* Sigal, qui indique encore un âge albien. Aucune discordance, ni ravinement n'étant observables, une transition très ménagée existe entre la sédimentation schisto-gréseuse de l'Albien et celle marno-calcaire du flysch.

2° *Le Cénomanien* représente la partie inférieure de ce flysch; il est constitué d'une alternance de marnes, souvent gréseuses, de calcaires marneux, peu épais (0, 50 à 1 m), parfois schistoïdes, et de bancs minces (0,20 m), mais très fréquents, de microbrèches ou de calcaires gréseux très grossiers. Certains des calcaires marneux se débitent en miches arrondies, ce qui les rend parfois semblables au « flysch à boules » [4].

*a.* Dans les marnes qui contiennent de très nombreux Foraminifères, ont été triés [5] : *Thalmaninella brotzeni* Sigal, *Rotalipora apenninica* Renz, *Rotalipora* gr. *cushmani* Morrow-*turonica* Brotzen.

Associée à l'une ou l'autre de ces deux dernières, *Thalmaninella brotzeni* est très fréquente. *Rotalipora apenninica* se trouve dans tous les prélèvements effectués à Elso, sur les bords du bombement diapirique de Lizaso, et à Gorronz avec *Præglobotruncana renzi* Thalmann. *Rotalipora*

*cushmani turonica* a été recueillie en abondance à Urrizola, Auza, Erviti, souvent avec *Rotalipora globotruncanoïdes* Sigal.

Avec ces Rosalines et quelques *Globorotalites* sont présentes de nombreuses formes benthiques : des Arenacés (*Ammodiscus*, *Marsonella oxycona* Reuss, *Reophax*, *Lituola*, *Ammobaculites*, *Tritaxia*, *Clavulina*); des Miliolidés (*Spiroloculina*); des Lagenidés (*Cristellaria*, *Nodosaria*, *Frondicularia*, *Ramulina*); des Rotalidés (*Gavelinella baltica* Brotzen). A Gorronz, on peut trier de nombreuses Orbitolines, curieusement voisines de *Rotalipora apenninica*. Hormis ce cas, cette microfaune est tout à fait semblable à celle du Cénomanien de l'Alava [(4), (6)].

*b*. Les calcaires marneux ne contiennent pas cette abondance d'organismes; à Auza, dans des niveaux assez bas, à gros quartz, débris de Lamellibranches, d'Échinodermes, *Rotalipora apenninica* voisine avec *Stomiosphæra conoïdea* Bonet. Le plus souvent, les calcaires marneux sont micro- à cryptocristallins, finement gréseux, ou bien très argileux; on y reconnaît de rares Globigérinidés, quelques Lagenas (*Stomiosphæra spherica* Kaufmann) et des Rosalines attribuables à *Rotalipora*.

*c*. Les microbrèches sont des passages très grossiers, à débris variés, quartz, feldspaths, fragments de roches sous-jacentes (microgrès albiens, calcaires du flysch). Il est possible d'envisager des distinctions entre les divers niveaux microbréchiques :

— Les microbrèches inférieures contiennent des débris d'Orbitolines, de Lituolidés, des Milioles, associés à des restes très cassés d'Algues Lithothamniées, d'Échinodermes et Lamellibranches; elles peuvent résulter d'un remaniement de l'Albien, aussi bien que du Cénomanien inférieur littoral déposé dans la Navarre plus méridionale.

— Dans les microbrèches supérieures, il est intéressant de noter la présence, avec des Orbitolines, semblables mais encore plus remaniées, de fragments de Préalvéolines, très médiocres, mais identiques à ceux que P. Rat a cités dans un flysch comparable (7).

Bien que la description qui vient d'être faite soit valable pour l'ensemble des affleurements, la répartition des faciès et des microfaunes peut varier légèrement d'une vallée à l'autre. Dans la Basaburua major, qui s'ouvre sur les provinces basques, prédominent des marnes pulvérulentes noires, peu faciles à distinguer de l'Albien; les Rosalines y sont nombreuses, excluant presque totalement les Arénacés; le faciès est voisin de celui de certaines marnes noires de Biscaye (Ceniga) (7). Par contre, dans les vallées plus proches des Aldudes, où l'Albien est d'ailleurs localement plus grossier, les apports détritiques ont été plus nombreux, et la microfaune benthique est mieux représentée que la pélagique.

Dans tous les cas, l'épaisseur du Cénomanien est délicate à préciser : en effet, au-dessus de 50 m (Erviti), de 100 m (Elso), les prélèvements sont tous stériles; les marnes disparaissent, les calcaires marneux en gros bancs ou en plaquettes ne contiennent aucune microfaune. Des niveaux

nettement plus élevés peuvent être étudiés le long de l'accident de Zarrans-Echalecu; au-dessus de microbrèches à *Rotalipora* remaniées, des marnes à *Globotruncana lapparenti* Brotzen, *Gl.* cf. *sigali* Reichel, *Gl. angusticarinata* Gandolfi, recouvertes par des calcaires gréseux à Lacazines, représentent les niveaux bas du Sénonien (Coniacien et Santonien ?), sans que l'existence du Turonien puisse être démontrée.

Le flysch pyrénéen débute donc par le Cénomanien. Cet important niveau stratigraphique, malgré son épaisseur mal établie, mais grâce à sa concordance sur l'Albien, et à sa riche microfaune, permet de mieux connaître le flysch sud-pyrénéen, et d'en envisager sous un jour neuf les éventuels rapports avec les autres flysches basques, en particulier le flysch nord pyrénéen.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) P. LAMARE, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 12, n° 27, 1836.

(2) R. CIRY, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 72.

(3) J'ai exposé certains des résultats concernant le Crétacé moyen de la Navarre au *IVe Congrès d'études internationales pyrénéennes* tenu à Pau (septembre 1962).

(4) P. FEUILLÉE et P. RAT, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, n° 6, 1962, p. 172.

(5) Les microfaunes ont été déterminées par M. P. Marie et Mme J. Aubert.

(6) P. FEUILLÉE et P. MARIE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 327.

(7) P. RAT, *Publ. Univ. Dijon*, 18, 1959.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Niveaux marins anciens aux îles Crozet et Kerguelen.*
Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un niveau soulevé 3-4 m, très bien marqué, existe aux îles Crozet comme dans l'archipel des Kerguelen. Il est à l'île aux Cochons (îles Crozet) antérieur aux dernières manifestations volcaniques. Il résulte d'une variation *générale* récente du niveau de l'océan Indien et il n'y a aucune trace de mouvements locaux d'origine isostatique.

Au cours d'une mission aux îles Australes françaises de l'océan Indien, j'ai eu l'occasion de faire deux débarquements de courte durée aux îles Crozet jusqu'ici bien peu explorées.

Ces îles forment deux groupes principaux : celui de l'Ouest constitué de l'île aux Cochons, de l'île aux Pingouins et des îlots abrupts et écueils des Apôtres; le groupe oriental, formé de l'île de la Possession, où la France installe présentement une base météorologique, et de l'île de l'Est. Elles sont toutes volcaniques, mais à première vue, les appareils des îles orientales paraissent plus démantelés et plus anciens que ceux de l'île aux Cochons.

Le navire *Galliéni* assurant la relève des îles Australes a procédé à un relevé cartographique des côtes de l'île aux Cochons et de l'île de l'Est, en effectuant le tour à faible distance. Le sondeur du navire a montré que l'ensemble Apôtres-Cochons est installé sur une plate-forme continentale extrêmement régulière, à 160 m au-dessous du niveau actuel, et large d'une dizaine de milles. La profondeur est un peu moins grande (130-135 m) vers le Nord de l'île aux Cochons. La forme générale de l'île est celle d'un cône très régulier; le sommet est généralement dans les nuages [1].

Vers l'île de l'Est, au contraire, le plateau continental est beaucoup moins régulier : il présente des dépressions en face des vallées, correspondant vraisemblablement à des vallées submergées.

Un débarquement par hélicoptère à l'île aux Cochons a permis d'observer sur la plage de la crique Tournyol du Clos, en face du cap Verdoyant, seul mouillage reconnu de l'île (et anciennement fréquenté comme en témoigne la présence de chaudrons abandonnés par des phoquiers), un niveau marin extrêmement net à 4-5 m d'altitude : dans la partie Sud de la crique, ce niveau est marqué par une encoche d'érosion marine formant un auvent bien marqué, dont la base est à + 4 m; il lui correspond, à la même cote, dans le fond de la baie, le niveau supérieur d'une couche de lapillis roulés et recouverts d'un enduit blanchâtre. Ce niveau + 4 se suit le long de la côte. Il est recouvert au Nord-Est par le cône de lapillis du « Morne Rouge » situé au bord de la mer et représentant un cône de scories correspondant à un évent ou petite fontaine de lave sur lequel la végétation n'est qu'à peine installée : on peut donc être assuré que les

dernières manifestations volcaniques sont extrêmement récentes et postérieures à la transgression que marque ce niveau de 4 m.

A l'île de la Possession, dans la baie du Navire, on observe plus difficilement un niveau analogue au nord de la baie, marqué par une table d'érosion marine. Il n'est pas visible sur la plage du fond de la baie, où le piétinement d'innombrables manchots et éléphants de mer et une solifluxion très marquée l'ont oblitéré.

A l'île de l'Est, ce même niveau se voit tout autour de l'île, tantôt sous forme d'une falaise morte au sommet d'une plage, tantôt sous forme d'une falaise tronquée avec replat : ces observations n'ont été faites que de loin, aucun débarquement n'ayant été opéré, l'essai fait à la baie du Naufragé (côte Nord) ayant échoué à quelques mètres de la banquette côtière.

Un niveau de + 3 m a été signalé depuis longtemps aux îles Kerguelen par E. Aubert de la Rüe et est particulièrement net dans la péninsule Courbet. Il est là (observation faite au cap des Cabanes) marqué par un cordon de galets reposant sur un mince paléosol tourbeux. Je l'ai retrouvé à la péninsule Rallier du Baty au Sud-Ouest de l'archipel. J. Nougier l'a également reconnu à la péninsule Ronarch et à la presqu'île Jeanne d'Arc.

Un autre niveau a été suspecté par le même auteur dans ces mêmes îles : situé à + 40 m au cap Jeannel (péninsule Courbet), il lui a paru douteux et mes observations personnelles m'amènent aux mêmes réserves. Notons toutefois que s'il était retrouvé ailleurs, la moraine de Jeannel, substrat du niveau et formant falaise actuelle, serait évidemment antérieure à ce niveau élevé et permettrait du même coup d'affirmer sans ambiguïté que la dernière glaciation de la péninsule Courbet ne saurait dater du *Würm* et probablement pas du *Riss*. Je n'ai rien vu d'analogue aux Crozet, sauf toutefois à l'île aux Cochons, où le versant Est montre un glacis en pente très douce dont la base est vers 20 m d'altitude, hauteur moyenne des falaises de l'île de ce côté : là encore les faits sont loin d'être suffisamment probants.

Le seul niveau certain est donc celui de 3 à 5 m. Son extension dans deux groupes d'îles situées à plus de 1200 km les unes des autres montre qu'il correspond à une variation eustatique générale et non à une variation isostatique locale telle qu'une remontée récente consécutive à la disparition d'une surcharge glaciaire.

La présence d'un cône de lapillis manifestement très récent scellant ce niveau montre qu'il ne saurait remonter à plus de quelques milliers d'années : il serait satisfaisant pour l'esprit de l'assimiler au Flandrien d'Europe. Il est peu probable que cela corresponde à un mouvement négatif actuel du fond de l'océan Indien entraînant la submersion des îles après une période de stabilité de tout le Quaternaire.

Mais de toutes façons ce niveau est la preuve d'une certaine stabilité des îles Australes au cours des derniers millénaires : îles Crozet et dorsale Kerguelen-Gaussberg n'ont été affectées que par des variations générales,

vraisemblablement eustatiques, du niveau marin et non par des mouvements locaux. On sait que beaucoup d'auteurs [2] estiment que l'optimum climatique (de — 2 000 à — 4 000 avant notre ère suivant les auteurs) n'a pas amené de transgression eustatique nette par rapport au niveau actuel : les îles Australes de l'océan Indien semblent, au contraire, apporter la preuve de l'évidence de cette transgression.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) Renseignements dus au Commandant Bilhaut.

(2) R. J. RUSSELL, *Science*, 139, n° 3549, 1963, p. 9-15.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N.*, 1, *rue Guy-de-la-Brosse* et *Terres Australes et Antarctiques françaises.*)

GÉOLOGIE. — *La série stratigraphique de la vallée de Kahmard (Hindou Kouch, Afghanistan).* Note (*) de M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte du Maestrichtien marin à Orbitoïdes et *Cardita beaumonti*, transgressif et concordant sur des séries continentales, elles-mêmes discordantes sur le Trias de Doab.

Située au versant nord-ouest de l'Hindou Kouch en Afghanistan, la vallée de Kahmard se développe sur quelque 80 km à l'Ouest de la localité de Doab. Une piste praticable la remonte maintenant jusqu'à Hajar, suivant le cours supérieur de la rivière Surkh Ab. Des récoltes de fossiles dans des coupes précises nous permettent de mieux établir la série stratigraphique, déjà vue antérieurement par les explorations de Hayden (1911), de Furon (1926) et de Barthoux (1933) [1].

De bas en haut, on peut distinguer cinq groupes de couches superposées et concordantes entre elles, d'âge jurassique et surtout crétacé.

A. Un premier ensemble, formé de sédiments continentaux variés, est connu sous le nom de « série de Saïghan »; on y trouve des veines de charbon, exploitées à Ichpouchta.

Le charbon se rencontre vers le milieu de la série de Saïghan. Au-dessous, on a des grès, souvent ferrugineux, des conglomérats et des argiles bariolées avec des bois parfois silicifiés, non déterminables; au-dessus du charbon, on observe une série conglomératique, avec prédominance de niveaux à dragées de quartz.

La base de la série de Saïghan repose sur les grès du Trias avec une discordance angulaire incontestable. D'ailleurs, les nombreux filons volcaniques qui recoupent le Trias ne traversent jamais les premières couches de la série de Saïghan. Enfin, les divers termes du Trias supérieur sont recoupés par une surface d'altération climatique, comme l'avait bien vu West (1955), au point que ce Trias plus ou moins rubéfié est difficile à distinguer des premiers bancs de la série de Saïghan.

Au sein de cette série, nous n'avons observé aucune intercalation marine; on sait qu'il en est autrement plus au Nord (Furon et Rosset, 1954). Ici, on n'a encore rencontré, ni Mollusques fossiles, ni restes de Vertébrés. Seule la flore est abondante au voisinage des couches à charbon. Décrite à plusieurs reprises, elle semble indiquer un âge jurassique.

B. Le deuxième ensemble, continental lui aussi, est assez différent. Plus exclusivement détritique, caractérisé par ses couleurs rouge vif ou rouge violacé, il mérite le nom de « red grit ». Grès rouges, argiles et conglomérats sont entièrement azoïques et ne montrent aucune intercalation marine.

Cette série rouge paraît concordante sur la série de Saïghan. Pourtant, elle a une extension plus vaste et la déborde vers le Nord, recouvrant directement les couches à charbon, puis le Trias, dans la région de Tala.

C. Une nouvelle sédimentation débute ensuite par un calcaire rouge, alternant d'ailleurs avec des grès et des conglomérats. Ce niveau est marin, comme en témoignent quelques fossiles récoltés à Dacht-i-Safed : de petites Huîtres, des *Lopha* de grande taille (15 cm) et des *Radiolites*. En haut de la vallée de Kahmard, à Hajar, ce calcaire rouge contient en abondance : *Exogyra pyrenaica* Leym. et *Cardita beaumonti* d'Arch. Ces fossiles indiquent un Crétacé très élevé : l'étage Maestrichtien. Tel serait donc ici l'âge de la transgression de la mer.

D. Au-dessus du calcaire rouge et des conglomérats qui lui sont liés, vient un calcaire marneux et gréseux qui forme un replat au pied d'une haute falaise calcaire. Dans le niveau marneux, nous avons rencontré un riche gisement de fossiles, un peu au Sud de Bajgas. La macrofaune, abondante, est facile à déterminer par comparaison avec les faunes décrites du Crétacé le plus élevé de l'Inde péninsulaire et de l'Iran.

Lamellibranches : *Pecten raduloides* Stol., *P.* cf. *asperinulus* Stol., *Neithes striatocostata* Goldf., *Spondylus calcaratus* Forbes, *Sp. subserratus* Douv., *Exogyra ostracina* Coq., *Ex. pyrenaica* Leym., *Alectryonia zeilleri* Bayle, *Cardium productum* Sow., *C. pullatum* Stol., *Venelicardia obtruncata* Stol.

Gastéropodes : *Procerithium morgani* Douv., *Hantkenia lauristana* Douv., *Desmieria persica* Douv.

Échinodermes : *Actinophyma spectabilis* Cott. et Gauthier.

La microfaune est encore plus typique et tout à fait caractéristique du Maestrichtien, comme l'a souligné M[me] M. Neumann, qui a eu l'obligeance de déterminer nos échantillons : *Siderolites calcitrapoides* Lmk., *Orbitoides* cf. *apiculata* Schlumb., *Orbitoides* sp. sp.

A la vérité, c'est probablement ce gisement de Bajgas qui avait été vu par Hay dès 1840, puis par Hayden (1911); de leurs récoltes, quelques Bivalves furent déterminés par Bion (1925) et attribués au Crétacé supérieur, du Cénomanien au Campanien. Or nous venons de montrer qu'on a uniquement du Maestrichtien transgressif. L'indication du Cénomanien à *Ostrea columba* à Mader (Barthoux, 1933), est due sans doute à une confusion avec les espèces maestrichtiennes d'Exogyres. Quant à la citation de marnes cénomaniennes dans la région de Saïghan par Hayden (1911), on peut se demander si elle repose sur des déterminations bien sûres ? Ce dernier point reste à élucider.

Au-dessus du niveau marneux, la masse calcaire formant falaise admet des bancs dolomitiques et gypseux à Bajgas, avec simples traces de coquilles. Mais à Hajar, les calcaires nous ont fourni *Exogyra pyrenaica* Leym. et *Pycnodonta vesicularis* Lmk.

Dans la cluse de Mader, un banc plus marneux, intercalé à la partie supérieure du faisceau calcaire, contient assez abondamment : *Exogyra ostracina* Coq., *Cardita beaumonti* d'Arch., des moules de Bivalves et aussi des Orbitoïdes : *Orbitoides* sp., *Omphalocyclus macropora* Lmk.

Ainsi, la masse calcaire si remarquable qui, par suite de ses plissements, forme l'ossature de la région, est toute entière à rapporter au Maestrichtien.

E. Les dernières dalles calcaires sont surmontées par une série marneuse, conservée dans les zones synclinales. Le passage se fait par des calcaires marneux contenant de grandes Huîtres à Dacht-i-Safed. Puis viennent des marnes, blanches ou rougeâtres, ou bien grises et à gypse. Vers le haut se développent des marnes rouge brique et des conglomérats à galets de roches éruptives.

Une série ainsi constituée est le signe d'une régression générale, après les dépôts marins qui commençaient avec le calcaire rouge transgressif. En l'absence de fossiles, l'âge de ces marnes ne peut être fixé pour le moment. Elles se situent vraisemblablement à l'extrême fin du Crétacé.

Plusieurs conclusions se dégagent des observations précédentes.

Et d'abord, une phase de plissements, qui avait été niée, existe donc bien entre le Trias supérieur et la série de Saïghan, celle-ci étant probablement d'âge jurassique. Quant au « red grit », il doit représenter, dans cette région, sous un faciès continental, une grande partie du Crétacé.

D'autre part, il sera d'un grand intérêt de comparer la vallée de Kahmard, où le Maestrichtien est le seul étage marin du Crétacé, avec le Turkestan afghan. On sait que la transgression débute là avec de l'Albien daté (Cizancourt, 1937), surmonté d'un Turonien et d'un Sénonien caractérisés par des Mollusques marins [2].

On notera encore que le versant nord de l'Hindou Kouch occidental apparaît de plus en plus comme un domaine paléogéographiquement bien distinct du versant sud : de ce côté, en effet, la mer à Orbitolines avait une vaste extension au Crétacé inférieur [3].

Enfin, la découverte, dans la vallée de Kahmard, de gisements fossilifères à *Cardita beaumonti* et Orbitoïdes, d'âge maestrichtien, permettra de mieux relier entre elles les régions circonvoisines où un Maestrichtien très semblable est déjà connu : Iran méridional, Balouchistan, Inde péninsulaire et Tibet. Ainsi, l'importance de la transgression maestrichtienne, déjà signalée en Égypte et en Arabie [4], est également reconnue en Afganistan.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) Bibliographie complète *in* G. Mennessier, *Lexique stratigraphique international*, 3, fasc. 9 *a*, 1961.

(2) G. Mennessier, *Ann. Soc. géol. Nord*, 82, 1962, p. 19; C. R. Ronchetti, *Riv. ital. Paleont.*, 67, 1961, p. 341.

(3) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1311.

(4) R. Karpoff, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1322.

GÉOLOGIE. — *Age absolu du granite du massif du Rochail (secteur Nord-Ouest du massif du Pelvoux, Isère).* Note (*) de MM. **Michel Bonhomme, Jean-Marie Buffière, Robert Michel,** Mme **Josette Philibert,** MM. **Maurice Roques** et **Yves Vialette,** transmise par M. Léon Moret.

Deux échantillons de granite, provenant du massif du Rochail (Alpes dauphinoises) ont été datés par la méthode au strontium appliquée aux biotites. Les résultats des mesures (319 ± 9 et 327 ± 16 millions d'années) précisent l'âge carbonifère (Namurien inférieur) de ce granite, considéré comme une dépendance du batholite granitique du Pelvoux.

Dans une Note précédente [1], deux d'entre nous ont montré que le massif du Rochail, qui peut être considéré comme une coupole adventive du grand batholite de granite du Pelvoux, est constitué en majeure partie par un granite calco-alcalin monzonitique gris, de grain moyen (granite du Rochail), tandis que vers le Nord du massif se présente un granite de même nature, mais de grain plus grossier et de coloration différente (granite du Clapier). Ce dernier, dont le faciès est identique à celui de la « protogine du Pelvoux », est caractérisé par l'hématisation du microcline, la saussuritisation du plagioclase et la chloritisation de la biotite. Nous avons attribué ces transformations minéralogiques, accompagnées de très faibles modifications chimiques, à une autopneumatolyse contemporaine de la fin de la mise en place du granite et irrégulièrement répartie dans sa masse, et non à une rétromorphose plus récente, d'âge tardi-hercynien ou alpin, analogue à celle qu'on connaît dans d'autres massifs cristallins externes des Alpes occidentales. Des mesures d'âge absolu, en dehors de leur intérêt propre, s'avéraient donc nécessaires pour infirmer ou confirmer cette manière de voir, uniquement basée sur les observations microscopiques.

Un échantillon de biotite de chacun des deux faciès granitiques a été mesuré. Dans le granite du Rochail (échantillon B 181, provenant de la falaise située à l'Ouest des Gauchoirs, vallée du Vénéon : $x = 893,90$; $y = 306,0$) les biotites étaient pratiquement exemptes de chloritisation et aussi fraîches que possible. Dans le granite du Clapier (échantillon B 182, provenant de la cascade de la Pisse, à l'Est de Bourg-d'Oisans; $x = 893,10$; $y = 308,63$), les biotites étaient toutes plus ou moins chloritisées. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

Les teneurs sont exprimées en microgrammes au gramme de biotite. Les âges sont en millions d'années. Le pourcentage du strontium 87 radiogénique dans le strontium 87 total est de 40 % pour le granite du Clapier et de 45 % pour le granite du Rochail. Les constantes de calcul sont :

$^{87}Rb = 0,2785$ pour un atome de rubidium normal;

$^{87}Sr = 0,0702$ pour un atome de strontium normal;

$\lambda^{78}Rb = 1,47.10^{-11}.an^{-1}$ [Flynn et Glendenin [2]].

TABLEAU I.

| Essai chimique n° | Rb total. | Sr primaire. | $^{87}Sr$ radiogénique. | Ages en millions d'années | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Granite du Clapier* (B 181). | | | | | |
| 1 | 1 202 | 14,9 | 1,612 | 322 | |
| 2 | 1 122 | 13,8 | 1,466 | 314<br>314 | |
| | 1 122 | 14,0 | 1,460 | 312<br>312 | 319 ± 9 |
| 3 | 1 118 | 13,7 | 1,544 | 332<br>332 | |
| | 1 116 | 13,6 | 1,471 | 317<br>316 | |
| *Granite du Rochail* (B 182). | | | | | |
| 1 | 1 014 | 27,1 | 1,458 | 345 | |
| 2 | 1 030 | 24,3 | 1,374 | 320<br>305 | |
| | 1 083 | 24,5 | 1,386 | 323<br>307 | 327 ± 16 |
| 3 | 1 009 | 24,3 | 1,432 | 341<br>327 | |
| | 1 052 | 24,6 | 1,448 | 345<br>331 | |

La méthode opératoire est celle indiquée par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette (3). Le calcul de l'erreur a été effectué suivant le mode préconisé par M. Bonhomme et Y. Vialette (4).

Au premier abord, il peut sembler satisfaisant que les biotites du granite du Clapier, très chloritisées, donnent l'âge le plus faible; mais, pratiquement, les âges obtenus pour les biotites des deux granites sont identiques, aux erreurs de mesure près. Les valeurs trouvées (319 ± 9 et 327 ± 16 millions d'années), replacées dans l'échelle de Holmes (5) indiquent un âge *namurien inférieur*, très proche de la limite entre Viséen supérieur et Namurien, qui se situe, selon Y. Vialette (6) à 328 ± 3 millions d'années.

Les arguments tectoniques développés par P. Bellair (7) lui avaient permis d'attribuer un âge antéstéphanien au batholite du Pelvoux. Pour le massif du Rochail, dont la liaison avec ce batholite est évidente, nos résultats confirment cet âge et nous permettent même de préciser que la mise en place de ce granite post-tectonique a dû s'effectuer à l'issue de la phase des plissements sudètes de l'orogenèse hercynienne.

Par ailleurs, ces résultats montrent que la chloritisation des biotites du granite du Clapier, et probablement les autres transformations minéralogiques connexes, dont l'ensemble conduit à l'acquisition du faciès « protogine du Pelvoux », relèvent bien d'une phase d'autopneumatolyse (1) qui a accompagné ou suivi de très près la granitisation et non d'une rétro-

morphose tardi-hercynienne ou alpine. En effet, si la chloritisation était due à ce dernier phénomène, il est probable que les âges obtenus seraient plus jeunes.

(*) Séance du 11 mars 1963.

[1] *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1812.

[2] *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

[3] *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

[4] Mode de calcul de l'erreur sur l'âge par la méthode rubidium-strontium. *Coll. int. sur la datation au moyen des radioisotopes*, S. M. 33/40, Athènes, 1962 (à paraître in *Publ. Agence int. Énergie atomique*).

[5] *Trans. Edinburgh geol. Soc.*, 17, 1960, p. 3 et 204.

[6] *Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont*, 6, 1962, 90 pages.

[7] *Mém. Serv. Carte géol. France*, 1948, 350 pages.

(*Laboratoires de Géologie et Minéralogie des Facultés des Sciences de Clermont-Ferrand et Grenoble.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Recristallisations dans la série métamorphique de Velez-Malaga (Andalousie méridionale).* Note (*) de M. **Jean Boulin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude micrographique des schistes cristallins de Velez-Malaga met en évidence l'existence de plusieurs cristallisations successives et donne ainsi quelques repères dans la suite des phénomènes métamorphiques liés à leur genèse.

1. Ces terrains forment une série compréhensive dans laquelle ont été reconnus, de haut en bas [1], des séricitoschistes et chloritoschistes, des micaschistes à deux micas, puis des gneiss et des gneiss œillés. Localement, andalousite, staurotide et grenats apparaissent. Dans les gneiss des septas, parfois très importants, de roches moins transformées sont conservés et les limites entre gneiss et septas sont concordantes. Les variations lithologiques dues à la sédimentation sont respectées, jusque dans les moindres détails parfois, et l'origine de la série ne fait pas de doute : une série sédimentaire ancienne a été affectée par un métamorphisme à caractère régional; des paragenèses nouvelles sont nées par recristallisation de ce matériel initial, en même temps qu'une foliation apparaissait, liée aux contraintes orientées qui caractérisent le climat de ce premier métamorphisme.

2. Un matériel leucocrate, de nature quartzo-feldspathique, est apparu dans les termes inférieurs de cette série, à la manière d'une différenciation se superposant secondairement à une trame. Le microscope y révèle une structure simple, granoblastique. Le caractère équidimensionnel des minéraux témoigne de leur cristallisation dans des conditions statiques très différentes de l'état des contraintes orientées qui ont imprimé les structures lépidoblastiques de la trame.

Dans cette partie différenciée, le quartz est relativement peu abondant et l'essentiel de la roche est constitué par des feldspaths, plagioclases et feldspaths alcalins. L'oligoclase se présente en belles lames translucides, maclées, initialement automorphes, mais corrodées par de l'albite, en cristaux non maclés, maculés de taches noires, à contour irrégulier et bourgeonnant, dont nous verrons qu'il est possible d'attribuer la naissance à un métamorphisme tardif. Les feldspaths alcalins appartiennent pour la plupart à la série des microclines intermédiaires. Ils présentent un contour lobé, sinueux, et à leur marge, au contact des plagioclases, des bourgeons de myrmékite se sont développés. Ils se distinguent aisément des rares cristaux de microcline quadrillé qui apparaissent localement.

L'apparition au sein de la roche-trame d'une telle partie différenciée leucocrate donne à ces roches un caractère mixte particulièrement net. Parfois, l'un et l'autre des éléments alternent en bandes régulières, à bords parallèles, et l'on peut alors parler de gneiss rubannés. Dans ces

gneiss, parfois, la limite des lits quartzo-feldspathiques est grossièrement plane, mais l'observation microscopique révèle une constante irrégularité de détail : presque toujours, des lits micacés de la trame sont tranchés par le matériel surimposé et disparaissent en son sein. D'autres fois, cette irrégularité devient plus importante, la texture planaire de la roche-trame s'estompe et, dans certains faciès, sa foliation n'est plus décelable à l'échelle de l'échantillon. A l'échelle de l'affleurement cependant, la juxtaposition des deux types de matériaux demeure toujours visible. Il y a entre eux une dualité spatiale certaine à laquelle s'ajoute une dualité d'origine : le matériel leucocrate a cristallisé lors d'une phase statique, nécessairement postérieure à la recristallisation orientée de la trame. Les roches qui en ont résulté sont donc fondamentalement hétérogènes : ce sont des migmatites [au sens de Sederholm ([2]), 1926]. De plus, la présence d'importants septas de micaschistes, interstratifiés à différents niveaux de ces migmatites, autorise à les considérer comme migmatites stratoïdes.

3. Après cette migmatisation, d'autres modifications sont intervenues au cours de l'histoire de la série, provoquant de nouvelles cristallisations : les caractères de certains minéraux ont été modifiés, des minéraux nouveaux sont apparus, compatibles avec les nouvelles conditions du milieu.

Dans certains cas favorables, le réajustement n'est pas achevé, le minéral nouveau et minéral ancien dont il dérive coexistent et quelques stades du passage de l'un à l'autre peuvent être observés. C'est à ces phénomènes qu'on convient de rattacher certaines altérations de la trame fondamentale, la séricitisation des plagioclases ou la transformation des grenats en phyllites, par exemple.

Dans d'autres cas, l'origine des cristallisations nouvelles est incertaine, un matériel nouveau apparaît à certains niveaux, sans qu'on sache exactement s'il provient du remaniement d'un matériel localement préexistant, ou s'il résulte d'un apport d'origine lointaine. Dans les termes supérieurs de la série, des cristaux d'albite se sont ainsi surimposés à la trame. Leur contour est lobé, irrégulier, et ils paraissent déborder sur le fond de la roche. Développés préférentiellement sur les lits phylliteux, ils en renferment certains cristaux en enclave. Leur superposition et, par là, leur postériorité à la trame ne fait pas de doute, mais l'origine du matériel ainsi recristallisé ne peut être que supposée. Dans les niveaux inférieurs, par contre, dans la partie différenciée où les néoformations d'albite ont été notées, celles-ci sont en relation directe cette fois avec la corrosion de l'oligoclase du fond. Il y a dans ce cas remobilisation de la matière feldspathique. Elle recristallise sous une autre forme, en un autre feldspath, présentant encore un contour irrégulier et bourgeonnant.

Il est logique d'attribuer la recristallisation des termes inférieurs de la série à la même phase de métamorphisme que l'albitisation de ses termes supérieurs : lors de cette phase, le matériel de la partie différenciée des

migmatites a été remanié. Ce phénomène est donc postérieur à la migmatisation. Il est lié à un nouvel état des contraintes, dont il est cette fois difficile de définir avec certitude les caractères. Seuls, quelques faits incitent à penser qu'il s'agissait encore de conditions statiques : le développement des albites est irrégulier et aucune direction privilégiée ne semble avoir orienté leur cristallisation. De plus, ce développement est vraisemblablement contemporain d'autres néoformations minérales, celles des phyllites tardives, par exemple, biotites et micas mixtes dont la non-orientation est certaine. Le cas des biotites tardives est à cet égard particulièrement net. Ce sont des lames fortement pléochroïques, de petite taille, courtes et larges, plus courtes que les phyllites développées sous tension. Elles sont isolées sur la trame ou encore localement groupées en amas et orientées dans toutes les directions de l'espace.

*Conclusion.* — Il est ainsi permis de supposer que les schistes cristallins de Velez-Malaga résultent de l'action d'au moins trois phases successives de métamorphisme, le passage de l'une à l'autre correspondant en général à une variation des caractères du climat métamorphique.

Ce sont :

*a.* Transformation d'une série sédimentaire originelle par un ensemble de contraintes orientées, lors d'un métamorphisme régional. Elle a donné la trame fondamentale de la série;

*b.* Migmatisation différentielle des termes inférieurs de cette trame lors d'une phase statique, succédant à un relâchement général des contraintes orientées;

*c.* Néoformations et recristallisations tardives, lors d'une phase plus récente, vraisemblablement dans des conditions encore statiques.

A la suite de mesures géochronologiques récentes, effectuées sur certaines des phyllites tardives [3], il est permis de penser que la phase *c* est « alpine ». Quant aux phases *a* et *b*, c'est à un métamorphisme ancien qu'il convient de les rattacher, d'âge antétriasique certain, et peut-être calédonien [4].

(*) Séance du 11 mars 1963.

[1] J. Boulin, *Bul. Soc. Géol. Fr.*, (en cours d'impression, sér. 7, t. IV, fasc. 3, 1962); annoncée aux *C. R. sommaire*, p. 96.

[2] J. J. Sederholm, *Bull. Comm. Géol. Finlande*, n° 77, 1926.

[3] Communication orale de M^lle^ A. Faure-Muret, rapportée par J. Kornprobst, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2202.

[4] M. Durand Delga, *Bull. Serv. Cart. géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955.

(*Laboratoire de Géologie historique de la Sorbonne.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *L'indice de différence de volume des galets.* Note (*) de M. **Jean-Yves Thébault**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Peu influencé par la dimension, l'indice de différence de volume varie, pour les galets calcaires, de — 31 à — 24 % pour les éboulis de pente; il est de — 6 % pour une rivière moyenne (Var) et pour les plages marines rocheuses; il va de — 1,7 à + 3,7 % pour les plages marines sableuses ou à galets. Le quartz donne des variations parallèles.

L'étude des volumes des galets est tentante, car elle permet d'appréhender globalement leurs caractères dimensionnels en retenant tous les éléments infimes ou essentiels du modèle.

Pour l'étude du volume des galets d'une nature pétrographique précise, d'une formation déterminée, je réunis pour une longueur de galet L = 10 mm, 30 galets dont je mesure les largeur ($l$) et épaisseur (E). J'obtiens pour ce lot, en prenant les médianes des $l$ et E, le galet moyen que je peux assimiler à un ellipsoïde-théorique dont je calcule le volume $(\pi \, L \, l \, E)/6$. Je mesure ensuite le volume réel des trente galets en les immergeant dans une éprouvette graduée contenant au départ une certaine quantité d'eau. La différence entre mes lectures avant et après immersion donne le volume total des trente galets. En divisant par trente, on obtient le volume réel du galet moyen du lot.

La différence entre les deux volumes obtenus montre généralement un déficit du volume réel du galet par rapport au volume de l'ellipsoïde théorique et prend une valeur négative. Dans le cas de galets très usés on peut avoir une valeur positive. Dans tous les cas, en divisant cette différence de volume par le volume de l'ellipsoïde théorique on obtient un paramètre indépendant de la dimension du galet, qu'on exprime en pour-cent : c'est l'indice de différence de volume.

*L'indice de différence de volume est donc le rapport exprimé en pour-cent, entre la différence du volume vrai du galet moyen et du volume de l'ellipsoïde théorique ayant pour axes les longueur, largeur et épaisseur dudit galet, et le volume de cet ellipsoïde.*

Une étude très poussée portant sur plus de 23 000 galets m'a montré que pour un dépôt déterminé cet indice ne varie pas en fonction de la longueur des galets. On enregistre seulement des fluctuations statistiques des valeurs d'un lot à l'autre. Aussi apparaît-il nécessaire pour éliminer l'effet des dispersions de calculer la moyenne de l'indice de différence de volume sur une dizaine de lots de trente galets chacun, par exemple, lot respectivement de 10, 11, 12, 13 mm, etc. de longueur. On obtiendra ainsi une valeur moyenne représentative du degré d'usure des galets étudiés.

Mes travaux ont montré que ces valeurs varient de façon sensible suivant le type de formation géologique. Il importe toutefois de ne comparer les indices de différence de volume qu'entre mêmes natures pétrographiques.

Pour les calcaires, dans le cas de galets d'éboulis de pente ou de désagrégation de roche *in situ*, l'indice de différence de volume varie suivant les dépôts étudiés de — 24 à — 31 %. Dans une rivière moyenne (le Var) il se tient autour de — 6 %. On obtient la même valeur sur les plages marines rocheuses. Sur les plages méditerranéennes sableuses (Algérie) ou à galets (baie des Anges, Alpes-Maritimes), les valeurs varient entre — 1,7 et + 3,7.

Pour le quartz, l'indice de différence de volume varie entre — 16 et — 26 % pour les galets de reg saharien, les galets fluviatiles et de plage marine rocheuse. Pour les plages méditerranéennes sableuses et à galets, il se tient entre — 1 et — 11 %.

L'étude pour une même formation, de galets de différentes natures pétrographiques, permet de nuancer les interprétations et d'apprécier l'éloignement des roches mères des galets.

*Conclusion.* — L'indice de différence de volume permet de noter globalement la somme des éléments qui traduisent le degré d'usure des galets. Les valeurs obtenues sont facilement comparables entre elles et significatives. L'indice de différence de volume vient donc compléter utilement les mesures classiques effectuées sur les galets, telles que l'indice d'émoussé et l'indice d'aplatissement de A. Cailleux.

(*) Séance du 11 mars 1963.

PÉDOLOGIE. — *Note sur le rôle du fer dans les complexes argilo-humiques.* Note (*) de M. **Philippe Duchaufour**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Plusieurs auteurs ont montré le rôle de la matière organique soluble dans la migration du fer, par formation de complexes pseudo-solubles : Lossaint ([8]), Bloomfield ([2]). Ces complexes organiques paraissent correspondre aux « acides fulviques » extraits du sol par les solutions alcalines et non précipitables par les acides minéraux : ils constituent la forme « mobile » du fer. Mais l'attention des chercheurs s'est portée récemment sur la formation de *complexes insolubles* de sesquioxydes et de composés organiques plus polymérisés, tels que les acides humiques. Ces complexes sont également liés à l'argile, ils constituent les complexes argilo-humiques fréquemment étudiés : Alexandrova ([1]) et Kononova et coll. ([7]) ont mis en évidence la présence du fer dans ces complexes argilo-humiques. Mais il est possible de distinguer dans les sols plusieurs formes de complexes insolubles en liaison avec le degré de polymérisation des composés humiques : on oppose fréquemment, à ce sujet, les *acides humiques bruns*, peu polymérisés, aux *acides humiques gris* très polymérisés; leur séparation approximative, par voie chimique est possible, en extrayant d'abord les bruns à l'aide de pyrophosphate de sodium 1 % additionné de ClNa 5 % (deux extractions successives à l'aide de 100 ml sur 5 g de sol), et ensuite les gris à l'aide de pyrophosphate seul (deux extractions, par 100 ml sur la même prise d'essai). L'électrophorèse sur papier, pratiquée sur les acides humiques ainsi séparés, par la méthode de Jacquin ([6]), montre que cette séparation est efficace, lorsqu'il existe un complexe argilo-humique bien constitutué (humus de type mull), beaucoup moins bonne, par contre, quand ce complexe n'existe pas ou est peu stable (moder). Les acides humiques sont précipités par 1 % HCl, séparés des acides fulviques et redissous par NaOH. Quant aux acides fulviques, ils ont été extraits par NaOH N/50 ce qui rend le dosage du fer ensuite plus facile. Nous avons pratiqué ces extractions, ainsi que les séparations des deux types d'acides humiques sur un certain nombre d'humus de type très différent : un mull forestier mésotrophe de Lorraine ($M_1$); un mull oligotrophe vosgien ($M_2$); deux rendzines forestières du plateau de Haye ($R_1$ et $R_2$); deux horizons humiques $B_1$ de podzols vosgiens sur grès ($PB_1$ et $PB_2$); un moder de sol ocre podzolique vosgien (OP); un horizon humifère de ranker subalpin du Hohneck (Rk, partie profonde à — 30 cm); un chernozem d'Ukraine (Ch); enfin, un mull calcique du Ried alsacien, résultant de l'assèchement d'un anmoor et à propriété très voisine d'un chernozem (An).

Sur une fraction aliquote des extraits, la matière organique a été dosée à l'aide de $MnO_4K$ N/10 par la méthode habituelle. Sur une autre fraction

Le fer complexé par les acides humiques est, au contraire, insoluble, donc non mobile; il est beaucoup plus abondant dans les acides humiques gris que dans les bruns, sauf pour les ranker, dont les deux acides humiques se séparent d'ailleurs de façon imparfaite. Ce fer jouerait un rôle important dans la formation des agrégats argilo-humiques : il formerait un lien entre les colloïdes électronégatifs, notamment par la saturation de leurs charges négatives. Cette action du fer paraît être prouvée par les expériences d'électrophorèse sur papier ([5]), qui montrent une forte migration vers l'anode des acides humiques bruns pauvres en fer, et une très faible migration des gris riches en fer; d'autre part, il est incontestable que le degré de polymérisation des molécules intervient également en freinant plus ou moins cette migration électrophorétique. Or ces deux mêmes causes conditionneraient aussi, dans le sol, et de la même façon, la stabilité des agrégats argilo-humiques : il devient alors possible de distinguer les *complexes argilo-humiques instables*, à base d'acides humiques bruns, peu polymérisés et pauvres en fer et les *complexes argilo-humiques stables*, à base d'acides humiques gris, très polymérisés et riches en fer. Si l'on compare entre elles les teneurs en fer des différents humus exprimées en pour-mille du sol, on note les faits suivants :

1° le « fer complexé mobile » est particulièrement abondant dans les horizons B de podzols, dans l'horizon $A_1$ de moder, dans le ranker; il est en quantité moyenne dans les mull, très faible, par contre, dans les mull chernozemiques.

2° le fer en « complexes insolubles instables » est partout peu abondant, sauf dans un sol : l'horizon humifère profond du ranker subalpin; mais cet horizon, nous l'avons signalé ailleurs, offre un taux d'humification très élevé ([5]). Tout porte à croire que malgré la faible différenciation du profil, cet horizon est non un $A_1$ mais un B; l'abondance des acides humiques bruns s'expliquant par une polymérisation sur place, très rapide, des acides fulviques venant de la surface : cette constatation justifie parfaitement le terme de « cryptopodzolique » employé par Carbiener ([3]) pour ce type de sol. En ce qui concerne les podzols vrais, au contraire, il est à noter qu'il y a peu de fer entraîné par les acides humiques, bien que ceux-ci proviennent aussi de migrations.

3° Le fer en « complexes insolubles stables » se répartit dans les sols en fonction de leur teneur en acides humiques gris ou tout au moins très polymérisés. L'influence de ces complexes sur la structure doit évidemment s'interpréter différemment lorsqu'il s'agit d'horizons de surface et d'horizons B; en surface, ils conditionnent une structure grumeleuse stable, par exemple dans les mull, surtout les mull chernozémiques, où leur proportion relative est très élevée; dans les horizons B, ils pourraient être à l'origine des phénomènes de durcissement et de concrétionnement qui caractérisent l'alios. Il est possible de tirer de cette étude certaines conclusions concernant la pédogenèse et, en particulier, le phénomène de migration

aliquote, on a dosé le fer par destruction de la matière organique par $H_2O_2$ en milieu sulfurique et par colorimétrie au sulfocyanure d'Am.

| Sols. | Composés humiques (%). AF. | AHb. | AHg. | Fer % composés humiques. AF. | AHb. | AHg. | Fer complexé ‰ du sol. AF. | AHb. | AHg. | Total. | Fe % libre. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $M_1$...... | 0,73 | 0,30 | 0,37 | 3,3 | 1,9 | 30,2 | 0,24 | 0,06 | 1,12 | 1,42 | 1,59 |
| $M_2$...... | 0,69 | 0,75 | 0,68 | 5,5 | 0,6 | 6,1 | 0,38 | 0,05 | 0,41 | 0,84 | 1,08 |
| $R_1$...... | 0,43 | 0,15 | 0,34 | 0,9 | 4,6 | 7,7 | 0,04 | 0,07 | 0,26 | 0,37 | 0,83 |
| $R_2$...... | 0,14 | 0,06 | 0,15 | 5,9 | 4,4 | 10,0 | 0,08 | 0,03 | 0,15 | 0,26 | 1,19 |
| $PB_1$..... | 0,84 | 2,74 | 0,36 | 11,0 | 0,6 | 14,8 | 0,92 | 0,16 | 0,53 | 1,61 | 0,48 |
| $PB_2$..... | 1,09 | 3,25 | 0,65 | 14,8 | 0,4 | 8,3 | 1,61 | 0,13 | 0,54 | 2,28 | 0,73 |
| OP...... | 0,79 | 2,14 | 0,90 | 14,9 | 0,7 | 3,1 | 1,18 | 0,15 | 0,28 | 1,61 | 0,83 |
| Rk...... | 0,76 | 1,23 | 0,81 | 22,4 | 18,5 | 12,5 | 1,70 | 2,28 | 1,01 | 4,99 | 1,62 |
| Ch...... | 0,19 | 0,18 | 1,47 | 4,8 | 1,1 | 17,3 | 0,09 | 0,02 | 2,54 | 2,65 | 0,89 |
| An...... | 0,37 | 0,22 | 1,38 | 2,6 | 2,3 | 7,1 | 0,10 | 0,05 | 0,98 | 1,13 | 0,53 |

AF, acides fulviques; AHb, acides humiques bruns; AHg, acides humiques gris.

Il est possible de tirer de ces résultats des conclusions concernant, d'une part la répartition des composés humiques dans les types d'humus, d'autre part l'importance du fer ainsi complexé.

1° *Répartition des composés humiques dans les divers types d'humus.* — Cette répartition renseigne, rappelons-le, sur le degré de polymérisation de ces composés; les acides fulviques, relativement abondants dans les humus acides et même les rendzines, deviennent très minoritaires dans les chernozems. Les acides humiques bruns, peu polymérisés, dominent fortement dans les sols de la série podzolique : moder, horizon B des podzols, ranker subalpin. Les gris très polymérisés l'emportent dans les milieux riches en calcium (rendzine), ils deviennent à peu près exclusifs dans les mull chernozemiques, où les effets des forts contrastes microclimatiques s'ajoutent à ceux de la richesse en calcium ([4]). On observe une polymérisation croissante de l'ensemble des composés humiques dans la série : podzols, moder, mull, rendzines, chernozems.

2° *Importance et rôle du fer complexé.* — Soulignons d'abord qu'il s'agit bien de fer « complexé » puisqu'il est solubilisé, avec les acides humiques, en milieu alcalin, puis précipité avec eux, en milieu très acide, alors que les processus inverses devraient avoir lieu si le fer était libre.

Si l'on compare le fer ainsi complexé avec le « fer libre », dosé par la méthode classique DEB (dernière colonne du tableau), on constate que le pour-cent de fer complexé est faible pour les mull forestiers, les rendzines (inférieur à 10 %), mais dépasse 20 % et parfois 30 % pour les autres humus : moder, ranker, horizon B, mull chernozemiques. Il semble qu'il existe une relation directe entre la quantité de fer complexé et le « taux d'humification », c'est-à-dire le rapport carbone humus/carbone total, défini dans une précédente étude ([5]).

Le fer complexé par les acides fulviques constitue le *fer mobile*, soit qu'il soit susceptible de migrer facilement, soit qu'il ait migré antérieurement et qu'il ait été insolubilisé sur place par une surcharge cationique.

du fer dans les sols : le fer englobé dans des complexes insolubles stables n'est pas sujet au lessivage à l'inverse du fer complexé « mobile » : le premier assure, en outre, au sol une bonne structure qui freine tout processus d'entraînement des colloïdes. A ce sujet, le rapport du fer mobile au fer insoluble en complexes stables, traduit assez bien les possibilités de lessivage de cet élément dans le sol : à peu près nulles dans les mull chernozémiques, faible dans les rendzines, elles augmentent dans les mull forestiers acides, pour atteindre leur maximum dans les humus de sols podzoliques et crypto-podzoliques.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) L. N. Alexandrova, *Dokl. sovet. Potchvovedov 7 mezhdunarod. Kongr.*, 1960, p. 130135.
(2) C. Bloomfield, *Journal of the Sc. of Food and Agriculture*, 6, 1955, p. 641-651.
(3) R. Carbiener, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 977.
(4) Ph. Duchaufour, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4422.
(5) Ph. Duchaufour et F. Jacquin, *Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques contrôlée par l'électrophorèse*, *Ann. Agr.* (sous presse).
(6) F. Jacquin, *Bull. E.N.S.A.*, Nancy, 3, (2), 1961, p. 106-113.
(7) M. M. Kononova et N. A. Titova, *Pochvovedenie*, 11, 1961, p. 81-88.
(8) P. Lossaint, *Thèse*, Faculté des Sciences, Strasbourg, 1959.

(*Centre de Pédologie, C. N. R. S., Nancy.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Au sujet de restes de reptiles de Madagascar.* Note (*) de M. **Christian Guth**, présentée par M. Jean Piveteau.

Il s'agit d'un ensemble de fragments osseux et de quelques dents, récoltés à Madagascar, dans la région d'Ampany à 25 km au Sud-Ouest d'Ambohidranomora (Ouest de Folakara, signal Ankarapaka) par M. Blanc, géologue du S. E. R. P.

Par leur aspect et leur structure les 166 petites pièces en question ne laissent aucun doute quant à leur appartenance à des reptiles voisins des crocodiles; il en est de même des huit dents fragmentaires qui les accompagnaient. Les fragments en question représentent, pour la plupart, des portions de plaques dermiques. Avec beaucoup de patience, certains ont pu être assemblés en plaques plus ou moins complètes. Une vingtaine, parmi lesquels trois seulement ont pu être mis en connexion entre eux, appartiennent probablement tous à un crâne. Un seul revient au squelette des membres; il s'agit sans doute de la portion proximale du péroné droit.

Du point de vue stratigraphique, selon les indications de M. Blanc, ces vestiges proviennent de l'Isalo supérieur du Karoo malgache (1) (2).

Lorsqu'on considère l'ensemble de ces restes, on ne peut pas, ne pas remarquer la ressemblance qu'ils présentent avec ceux, bien plus complets, des Phytosauridés qu'on connaît dans le Trias allemand et plus particulièrement avec le genre *Mystriosuchus* décrit pour la première fois par H. von Meyer en 1861 (3). En effet, comme chez ceux-ci, leur ornementation est faite de gros bourrelets rugueux convergeant d'une manière plus ou moins régulière vers les centres d'ossification (6), (7). Les quelques plaques que j'ai pu reconstituer suffisamment pour en reconnaître la forme générale sont, comme chez *Mystriosuchus*, triangulaires ou trapézoïdales et à angles arrondis; à face ventrale lisse, elles présentent dorsalement une forte crête sublongitudinale plus ou moins courte, rugueuse et à partir de laquelle divergent des bourrelets formant un réseau irrégulier, avant de s'estomper plus ou moins complètement vers la périphérie (*pl.* I, *a*, *b*, *c*). Vers l'avant, les plaques s'amincissent progressivement et l'ornementation s'efface rapidement, devant leur permettre de glisser légèrement, au cours des mouvements de l'animal, sous la plaque immédiatement antérieure. Chez *Mystriosuchus* les plaques médianes de la région du dos présentent souvent dans la portion interne de leur bord antérieur, une petite pointe triangulaire qui se retrouve sur la plaque *a*. Le bord interne, par lequel les plaques médianes symétriques par rapport au plan sagittal sont en contact, diffère des autres par son épaisseur. La plaque *a* est donc une dorsale médiane gauche. La plaque *b*, trop incomplète pour pouvoir être située avec précision est probablement une dorsale médiane droite. Il en est de même pour la plaque *c* dont n'a été conservée que la moitié

externe. Les trois autres plaques *d*, *e*, *f*, plus petites, à crête longitudinale très forte, à ornementation beaucoup plus sobre, proviennent sans doute de la région postérieure du dos ou de la queue.

Les trois pièces *g*, *h*, *i*, de la planche I, appartenaient à un crâne. Seule la première (*g*) peut être localisée avec quelque précision; il s'agit sans doute d'une portion du bord supérieur de l'orbite. La seconde (*h*), vraisemblablement un fragment de la région postérieure du crâne, montre l'ornementation typique des Phytosauridés. La troisième, bien que complète, n'est pas suffisamment caractéristique pour qu'on puisse lui assigner une place précise dans l'architecture du crâne; probablement est-ce une pièce du toit crânien.

La portion proximale du péroné droit (*pl.* I, *j*) montre nettement sur sa face externe, une saillie oblongue sur laquelle s'insérait le long péronier.

La comparaison des dents et fragments de dents, avec celles de *Mystriosuchus*, fait également apparaître une profonde ressemblance entre celles-ci et celles-là. La planche II montre en haut, des dents petites, allongées, subconiques, légèrement arquées, de section ovale à ronde, et portant de fines stries longitudinales; ce sont des dents antérieures. Les autres dents proviennent probablement toutes, de la partie postérieure des rangées dentaires. Elles sont fortes, larges, et plus ou moins aplaties dans le sens transversal. Comme chez *Mystriosuchus*, elles présentent des crêtes finement crênelées. Cette crênelure est particulièrement bien visible sur la dent dont l'une des crêtes a été entamée accidentellement vers la base de la couronne, laissant ainsi apparaître avec beaucoup de netteté la couche dentaire sous-jacente restée intacte (*pl.* II en bas au centre).

Bien que trop incomplets, pour pouvoir être attribués avec certitude à tel ou tel genre de Phytosauridés, ces restes reptiliens sont, par leur dimension, leur structure et leur ornementation, du type *Mystriosuchus*.

Ceci est particulièrement net pour les plaques et les dents. Mais seule, la découverte de nouveaux ossements plus complets, pourra permettre de déterminer ces restes avec précision. En tout cas ceux-ci semblent provenir, sinon d'un *Mystriosuchus*, du moins d'une forme voisine de ce Phytosauridé.

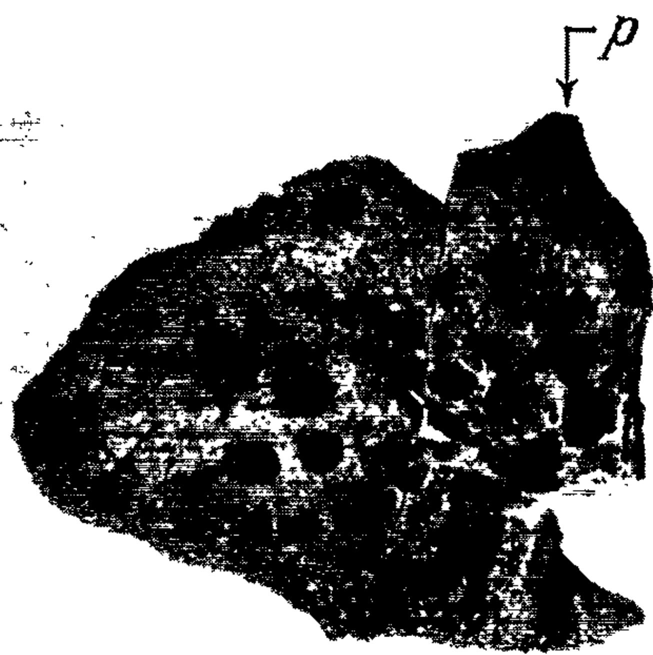
## EXPLICATION DES PLANCHES.

### PLANCHE I.

*En haut : à gauche*, plaque dorsale médiane gauche (*p*, pointe triangulaire sur le bord antérieur de la plaque); *au centre et à droite*, plaques dorsales médianes droites.

*Au milieu :* trois plaques de la région postérieure du dos ou de la queue.

*En bas : de gauche à droite*, portion du bord de l'orbite; fragment de la région postérieure du crâne; plaque du toit crânien; portion proximale du péroné droit (*s*, saillie sur laquelle s'insérait le muscle long péronier).




a

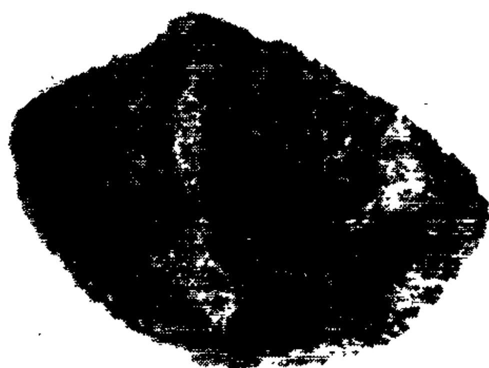


b



c

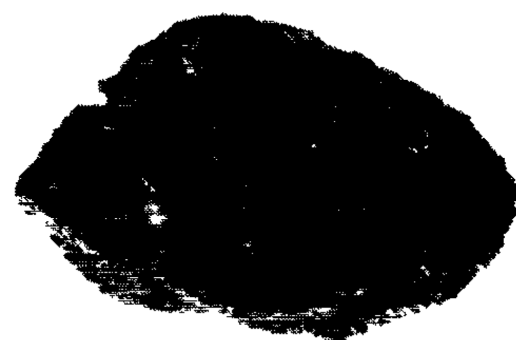
1cm



d



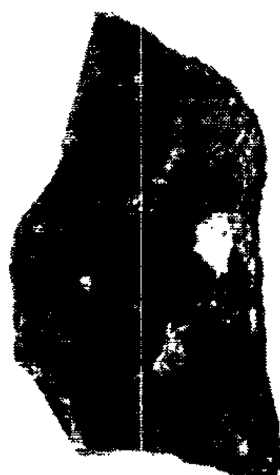
e



f



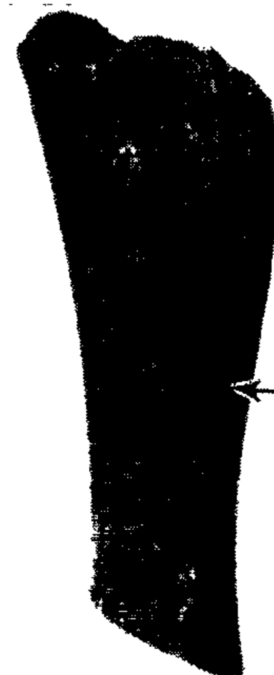
g



h




i




j

PLANCHE II.

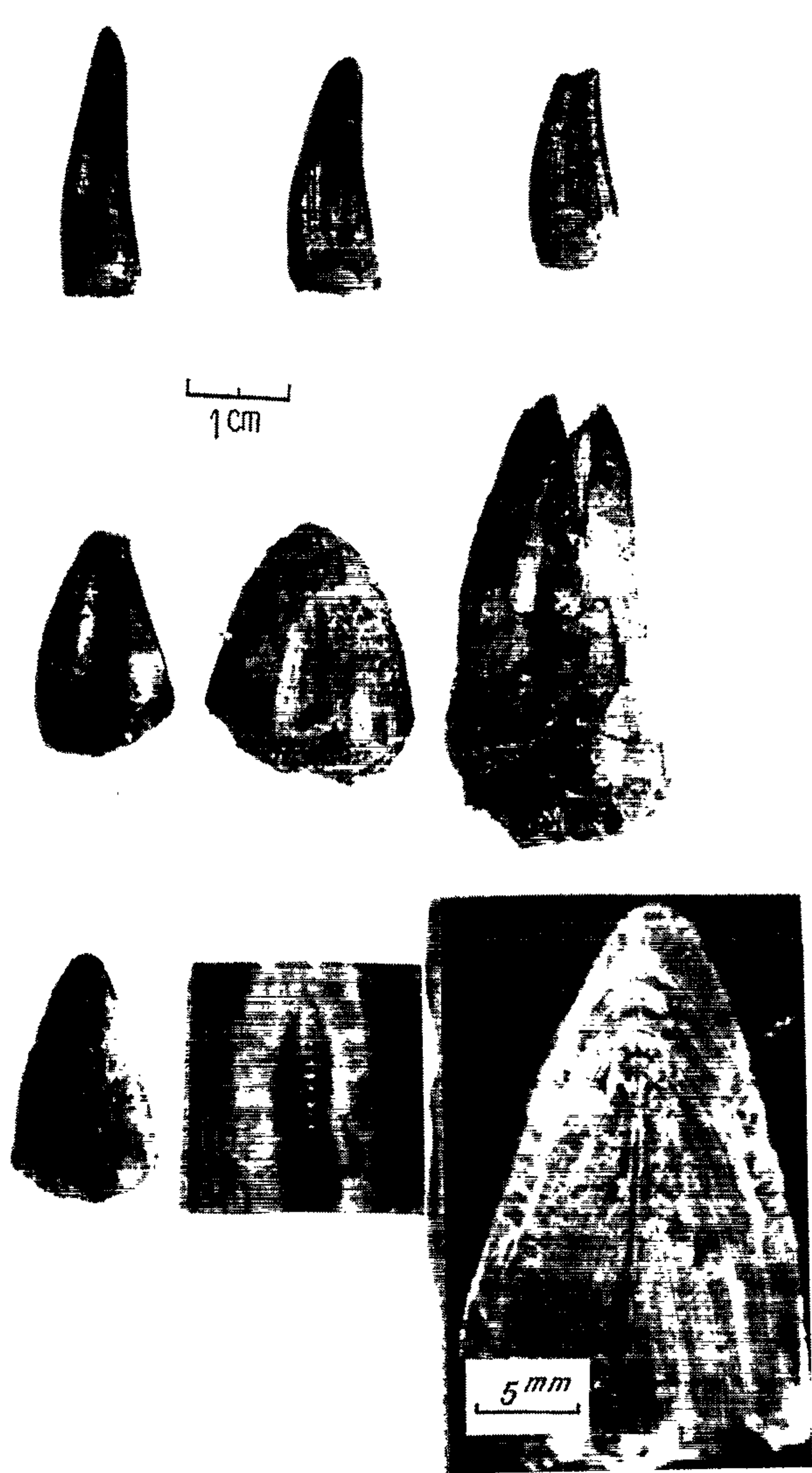


PLANCHE II.

*En haut :* trois dents antérieures.
*Au milieu :* trois dents postérieures.
*En bas :* une dent postérieure, *à gauche,* vue externe de la dent; *au centre,* sa crête endommagée laissant apparaître la couche dentaire sous-jacente avec nette crénelure; *à droite,* une section longitudinale montrant les couches dentaires successives.

Quoi qu'il en soit, la présence dans le Karoo de Madagascar, d'un représentant des Phytosauridés devait être signalée, car ce groupe n'était connu que dans l'hémisphère nord et celà uniquement dans le Trias, du moins dans le sens où l'entendent les auteurs allemands, pour qui le Rhétien constitue l'étage supérieur du Keuper (3), (4), (5), (8).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) H. BESAIRIE, *Ann. Géol. du Service des Mines*, fasc. XII, 1946.
(2) H. BESAIRIE et M. COLLIGNON, *Lexique stratigraphique international*, Madagascar, IV, 1956.
(3) C. L. CAMP, *Mem. Univ. Calif.*, 10, 1930.
(4) E. C. CASE, *Mus. Pal. Mich.*, 4, 1934.
(5) M. GREGOR, *Mem. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 9, 1906.
(6) F. VON HUENE, *Jahrb. preuss. geol. Land.*, 42, n° 1, 1922.
(7) F. VON HUENE, *Amer. J. Sc.*, (5), 32, 1936.
(8) O. JAECKEL, *Sitz. Ges. Nat. Freunde Berlin*, n° 5, 1910.
(9) H. VON MEYER, *Paléontogr.*, 7, 1861; 10, 1863; 14, 1865.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur l'existence d'une barrière de diffusion entre les troposphères des hémisphères Nord et Sud.* Note (*) de MM. **Jacques Labeyrie** et **Gérard Lambert**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude, en fonction de la latitude, de la concentration dans la basse atmosphère des aérosols radioactifs artificiels montre l'existence permanente au voisinage de l'équateur d'une barrière entre les troposphères Nord et Sud.

1. L'importance des ascendances existant dans les régions équatoriales laisse prévoir que la circulation méridienne troposphérique doit être très restreinte aux faibles latitudes, ce qu'il est aisé de constater par l'étude systématique de la direction et de la vitesse des vents près de l'équateur. Toutefois, rien ne permettait d'apprécier jusqu'à ces dernières années, la faiblesse des divers mécanismes de transferts entre les troposphères des deux hémisphères.

L'injection dans les divers couches de l'atmosphère de grandes quantités de produits de fission à la suite des explosions nucléaires, a fourni, sous forme d'aérosols radioactifs artificiels, un traceur aisément collecté par filtration de l'air sur filtre cellulosique. On mesure ensuite la radioactivité $\beta$ de ces filtres après un délai permettant d'éliminer la contribution de la radioactivité naturelle. La quantité d'aérosols radioactifs injectée dans l'hémisphère Nord est beaucoup plus grande que celle qui a été injectée dans l'hémisphère Sud, ce qui doit permettre l'étude quantitative des transferts entre ces deux hémisphères.

La répartition très hétérogène en fonction de la latitude au voisinage du sol, a déjà été constatée, notamment par Lockhart grâce à un réseau de stations réparties le long du 80e méridien de longitude Ouest (1) et par Picciotto à la suite de mesures effectuées en bateau (2).

2. Nous avons établi, dans le but d'observer quantitativement le transfert entre les deux hémisphères, un triple réseau de stations de prélèvements des aérosols dans l'atmosphère.

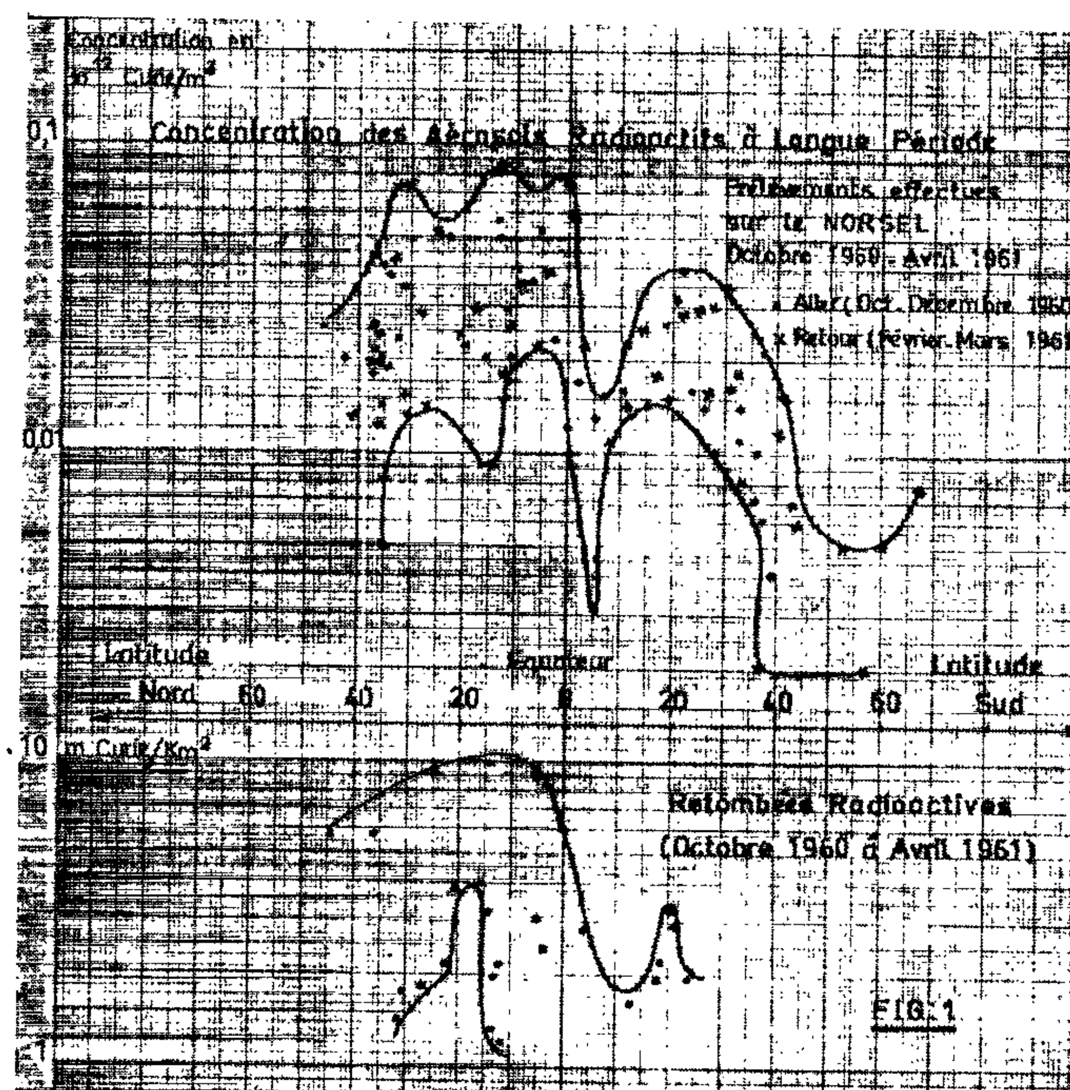
1° A bord des navires chargés du transport des expéditions françaises dans l'Antarctique [(3), (4), (5)].

2° Dans diverses stations situées en France, Algérie, Sahara, ainsi qu'à Dakar, Pointe-Noire, Nouméa, Port-aux-Français (îles Kerguelen), base Dumont-Durville (Terre Adélie), des installations identiques permettaient de contrôler les résultats obtenus à bord du bateau, et de suivre l'évolution dans le temps et à poste fixe de la radioactivité artificielle $\beta$ de l'atmosphère (6).

3° Un réseau de 60 collecteurs de retombées radioactives répartis entre 50° de latitude Nord et 65° de latitude Sud, nous permettait de mesurer l'importance du nettoyage de l'atmosphère.

3. Les résultats obtenus ont été les suivants :

1° En absence d'explosions récentes la concentration des aérosols radioactifs artificiels au niveau de la mer varie sensiblement avec la



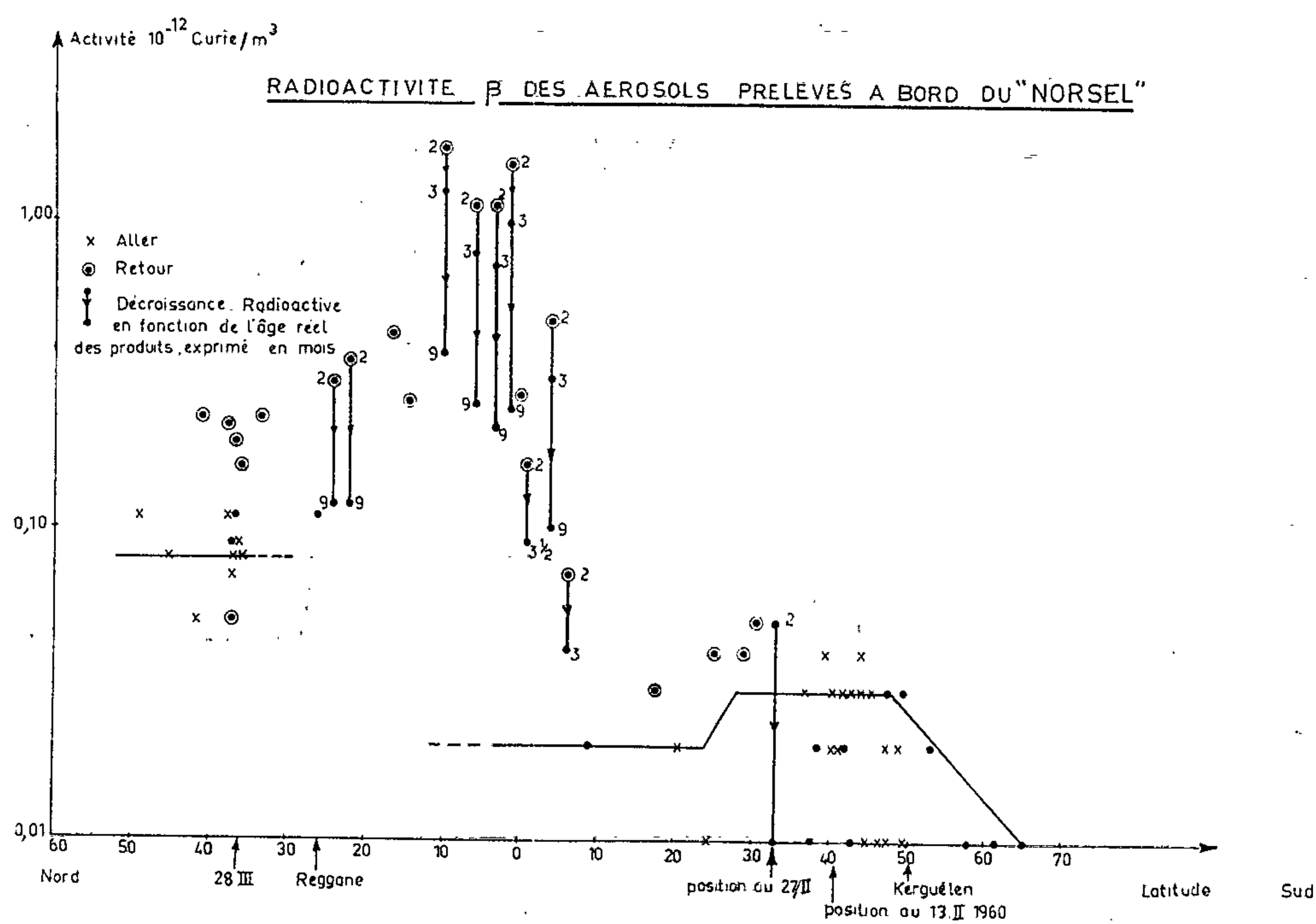




Fig. 2.

latitude. Les courbes obtenues pour novembre 1960 et février 1961 (*fig.* 1) montrent l'existence aux faibles latitudes d'un minumum bien marqué, également observable sur la courbe relatives aux retombées radioactives par unité de surface. Ceci exclut la possibilité d'expliquer ce minimum par un lessivage plus intense de l'atmosphère sous le climat équatorial.

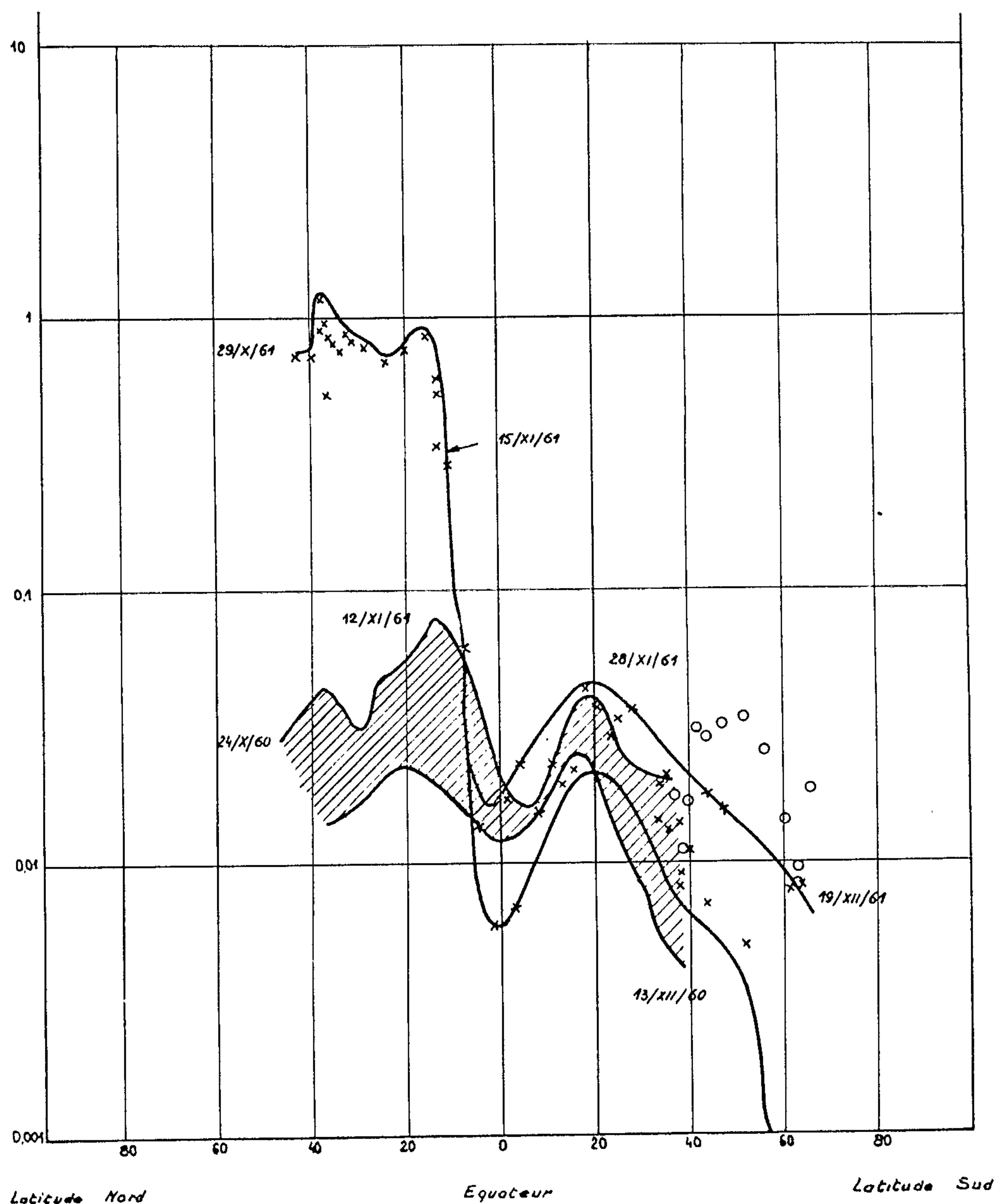



Fig. 3.

$10^{-12}$ Ci/m$^3$.

//// Courbe obtenue en octobre-décembre 1960.

× Voyage aller (octobre-décembre 1961, mesurée en janvier 1962).

O Voyage retour (février 1961, mesurée en juin 1962).

Ces résultats sont expliqués si l'on admet que l'injection des produits de fission dans la troposphère à partir du réservoir stratosphérique, se produit préférentiellement aux latitudes moyennes, et que les aérosols ainsi injectés ne parviennent pas aux régions équatoriales. En tout état de cause, l'allure des répartitions observées exclut l'idée d'une diffusion à basse altitude, de l'hémisphère Nord à l'hémisphère Sud.

2° Les aérosols radioactifs artificiels introduits dans la troposphère de l'hémisphère Nord lors des explosions de février 1960 et de septembre à novembre 1961, n'ont pas pénétré dans l'hémisphère Sud, comme l'indiquent les figures 2 et 3 dont les résultats sont confirmés par ceux des stations fixes. Sur la figure 3 on peut constater que dans tout l'hémisphère Sud, le profil rejoint exactement celui, obtenu l'année précédente, qui est indiqué sur la figure 1.

3° Les mesures effectuées, après les explosions nucléaires de avril-mai 1962 aux îles Christmas (latitude 2° Nord), indiquent que les débris de ces explosions visibles dans la stratosphère de l'hémisphère Nord, n'apparaissent pas dans la troposphère aux mêmes latitudes (7). Les mesures poursuivies dans l'hémisphère Sud permettent au contraire d'y déceler ces produits à basse altitude.

4. *Conclusion.* — Malgré l'aspect fragmentaire des profils tracés, l'ensemble de ces résultats permet de conclure à l'existence permanente, dans la troposphère équatoriale, d'une véritable barrière s'opposant à tout transfert des masses d'air d'un hémisphère à l'autre, à basse altitude. Seules les communications au niveau de la stratosphère seraient possibles. De rares passages d'air à travers cette barrière auraient un caractère exceptionnel, et négligeable sur le plan quantitatif.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) L. B. LOCKHART Jr. R. L. PATTERSON Jr, A. W. SAUNDERS Jr et R. W. BLACK, *J. Geophys. Res.*, 65, n° 12, 1960, p. 3987-3997.

(2) E. PICCIOTTO, S. WILGAIN, P. KIPFER et R. BOULENGER, Communication à la *Conférence sur l'emploi des radioisotopes dans les Sciences physiques et dans l'Industrie*, Copenhague, 1960 (A. I. E. A.).

(3) B. ARDOUIN, C. JEHANNO, J. LABEYRIE, G. LAMBERT, B. PARLIER et R. JOUANNE, *B. I. S. T.*, 56, 1961, p. 2-13.

(4) B. ARDOUIN, T. GRJEBINE, J. LABEYRIE et G. LAMBERT, *J. Méc. et Phys. Atmos.* (sous presse).

(5) B. ARDOUIN, J. LABEYRIE, G. LAMBERT et LEGAY, Rapport DE/SEP 1622-225, 1962.

(6) B. ARDOUIN, C. JEHANNO, J. LABEYRIE, G. LAMBERT, O. TANAEVSKY et E. VASSY, Rapport C. E. A. (sous presse).

(7) G. LAMBERT, Communication à la *Conference on delayed fallout*, Bruxelles, 1962.

MYCOLOGIE. — *Action de la température et de l'éclairement sur la reproduction en culture pure de diverses espèces du genre* Leptosphæria *Ces. et de Not.* Note (*) de M. **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

La reproduction sexuelle de quinze espèces de *Leptosphæria* a été obtenue sur milieu naturel. Les valeurs optimales de la température ont été définies pour chaque espèce. L'action de l'éclairement s'est révélée déterminante.

L'obtention en culture pure des organes sexuels des Ascomycètes constitue un des principaux sujets de recherche des mycologues, mais l'objectif poursuivi peut être d'ordre systématique, cytologique, physiologique, ou phytopathologique. Ainsi, dans le genre *Leptosphæria*, Müller ([1]), Müller et coll. ([2]) et Webster ([3]), tous intéressés par les relations entre les formes sexuelles et les formes conidiennes, obtinrent des périthèces sur divers milieux naturels. De même Weber ([4]), Johnson ([5]) et Shaw ([6]) étudièrent surtout un problème phytopathologique, tandis que Segrétain et coll. ([7]) décrivirent une maladie humaine. Seul de Urries ([8]) cultiva *L. Cavanillesii* dans un but cytologique et physiologique et précisa ses conditions culturales.

Cherchant à préciser les facteurs nutritionnels qui induisent la reproduction sexuelle dans le genre *Leptosphæria*, j'ai indiqué dans une Note précédente ([9]) que *L. rusci* fructifie sur cellulose, en présence de nitrate de potassium et de divers éléments minéraux. Cependant j'ai obtenu des résultats intéressants en faisant varier les conditions physiques. Il est donc nécessaire avant toute étude relative à la nutrition de définir les conditions optimales de température et d'éclairement. Ce sera l'objet du présent travail.

1. Conditions culturales. — *a. Origine des souches.* — Les diverses espèces étudiées ont été mises en culture pure à partir de périthèces récoltés dans la nature, par repiquage d'un asque entier isolé à l'aide d'un micromanipulateur.

*b. Milieu de culture.* — Les souches étaient entretenues sur carotte, meilleur milieu pour leur conservation. Pour l'étude de la fructification j'ai utilisé pour chaque espèce des fragments de son hôte, humectés par 50 ml d'eau, répartis en fioles d'Erlenmeyer et stérilisés à 110°C pendant 20 mn.

*c. Conditions de température et d'éclairement.* — Les cultures étaient placées dans des étuves réglées respectivement à 10, 18 et 23°C. Pour chaque température, deux séries parallèles étaient testées : la première sous un éclairement de 500 lx, selon un rythme de 12 h de lumière et 12 h d'obscurité; la seconde série à l'obscurité continue.

2. Détermination des espèces. — Nous avons isolé et cultivé :

*Leptosphæria michotii* (West.) Sacc. sur *Dactylis glomerata*; *L. rusci* (Wallr.) Sacc. sur *Ruscus aculeatus*; *L. acuta* (Fuck.) Karsten sur *Urtica dioica*; *L. maculans* (Desm.) Ces. et de Not. sur *Brassica napus* var. *oleifera*;

*L. ampelina* Curzi et Barbaini sur sarment de *Vitis vinifera*; *L. equiseti* Karsten sur *Equisetum hiemale*; *L. microscopica* (Fuck.) Sacc. sur de nombreuses Graminées; *L. typharum* (Desm.) Karsten sur *Typha latifolia*; *L. macrochloæ* Lacoste sur *Stipa tenacissima*; *L. typhæ* Karsten sur *Typha latifolia*; *L. luctuosa* Niessl sur *Agropyrum repens*; *L. Fuckelii* Niessl sur *Phalaris arundinacea*; *L. culmifraga* Ces. et de Not. sur *Dactylis glomerata*; *Melanomma purpureum* (Rehm) Holm, identique d'après Holm ([10]) à *L. hæmatites* (Rob.) Sacc., sur *Clematis vitalba*; *Nodulosphæria erythrospora* (Riess) Holm sur *Urtica dioica*.

Ces espèces ont toutes été décrites une fois sous le nom de *Leptosphæria* sensu Cesati et de Notaris, à l'exception de *N. erythrospora* transféré par L. Holm ([10]) du genre *Ophiobolus* au genre *Nodulosphæria* voisin des *Leptosphæria*. La position systématique de ces espèces et leur répartition dans différents genres selon les conceptions émises dans les travaux récents de Müller ([11]) et de Holm ([10]) seront précisées ultérieurement.

3. Résultats. — Toutes les espèces étudiées fructifient sexuellement en culture pure en un temps relativement court de 12 et 13 jours pour les plus précoces, à 26 jours pour les plus tardives. Seul *L. acuta*, qui donne de belles ébauches à partir de 18 jours, ne produit des ascospores mûres qu'entre 30 et 35 jours. La rapidité d'obtention de nos fructifications peut être mise en évidence en comparant ces résultats avec ceux de R. G. Ross ([12]) chez le *Venturia inæqualis*. Après un début de développement à la température du laboratoire cette espèce exige 4 mois de culture à 8°C pour fructifier. Le tableau I résume mes résultats.

*a. Influence de la température.* — Aux trois températures étudiées nous constatons :

1° que *L. acuta* et *L. luctuosa* présentent leur optimum de fructification à 10°C;

2° que la plupart des espèces atteignent leur maximum d'activité reproductrice à 18°C;

3° qu'à 23°C la reproduction est déjà ralentie chez toutes les espèces.

Par contre la croissance végétative, faible à 10°C, augmente à 18°C et est exubérante à 23°C. La température favorable au développement des périthèces est donc différente de celle qui conditionne le développement mycélien, ce qui confirme les idées exposées par Hawker ([13]).

Cet optimum de température pour la formation des périthèces apparaît être relativement bas chez les *Leptosphæria* et située entre 10 et 20°C, comme pour les *Gnomonia* cultivés par Henriksson et coll. ([14]) : 15°C pour *G. vulgaris* et entre 15 et 19°C pour *G. intermedia*. De même, de Urries avait déterminé entre 10 et 20°C l'optimum de fructification de *L. Cavanillesii*.

Pour chaque espèce il semble donc qu'il existe un optimum particulier de température sans doute lié aux conditions d'existence dans la nature :

l'exemple de *L. acuta*, qui ne fructifie qu'à 10°C en culture, et qu'on ne récolte qu'en hiver dans les régions de plaine, est significatif à cet égard.

*b. Influence de l'éclairement.* — L'influence de l'éclairement sur la fructification a été mise en évidence chez les champignons, surtout chez les Mucorales et les Deutéromycètes. Sous cet aspect, peu de travaux ont été consacrés à la reproduction sexuelle des Ascomycètes. Timnick et coll. ([15]) ont pourtant montré l'action favorisante de ce facteur chez *Diaporthe phaseolorum*. Chez les *Leptosphæria*, l'éclairement joue un rôle déterminant dans la formation des périthèces. Le tableau I montre que sous un rythme de 12 h d'éclairement et de 12 h d'obscurité, la reproduction sexuelle est abondante chez toutes les espèces si celles-ci sont placées à leur optimum de température. A l'obscurité la plupart des cultures restent stériles, seules quelques espèces, *L. rusci*, *L. equiseti*, *L. macrochloæ*, *L. typharum*, *L. typhæ*, fructifièrent mais moins abondamment qu'à la lumière.

TABLEAU I.

*Légende :* o, pas de périthèces; +, périthèces en nombre proportionnel au nombre de croix.

| | Obscurité. | | | Éclairement. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Espèces. | 10°. | 18°. | 23°. | 10°. | 18°. | 23°. |
| *L. michotii*...... | o | o | o | + | +++++ | ++++ |
| *L. rusci*......... | – | +++ | +++ | – | +++++ | ++++ |
| *L. acuta*........ | o | o | o | +++++ | o | o |
| *L. maculans*..... | o | o | o | o | +++ | o |
| *L. ampelina*..... | o | o | o | o | +++++ | +++ |
| *L. equiseti*....... | + | +++ | o | ++ | ++++ | o |
| *L. microscopica*.. | o | o | o | +++ | +++++ | +++ |
| *L. macrochloæ*... | ++ | +++ | + | ++ | +++++ | + |
| *L. typhæ*........ | ++ | +++++ | + | +++ | +++++ | ++ |
| *L. typharum*.... | + | +++ | + | ++ | +++++ | ++ |
| *L. luctuosa*...... | o | o | o | +++++ | ++++ | o |
| *L. Fuckelii*...... | o | o | o | +++ | ++++ | o |
| *L. culmifraga*... | o | o | o | +++ | +++++ | + |
| *Melanomma purpureum*....... | o | o | o | ++ | +++++ | + |
| *Nodulosphæria erythrospora*... | o | o | o | +++ | +++++ | o |

L'éclairement interviendrait en activant ou en déclenchant des réactions chimiques métaboliques. Certains auteurs, Coons ([16]) et Robinson ([17]), ont cité des exemples de ces réactions photochimiques chez les champignons.

*En conclusion*, dans l'étude de la reproduction des champignons il convient d'envisager constamment la possibilité d'actions simultanées entre les facteurs température, lumière et milieu nutritif. *L. acuta* en est un excellent exemple : la formation de ses périthèces exige non seulement un milieu particulier, tel que des tiges d'orties, mais encore une température de 10°C et la présence de lumière.

L'étude de la reproduction des *Leptosphæria* en substratum synthétique devra être conduite de façon à tenir compte des optimums de température et d'éclairement que nous venons de définir, sans jamais perdre de vue la possibilité d'interactions entre les facteurs physiques et les facteurs nutritionnels.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) E. MÜLLER, *Sydowia*, 7, 1953, p. 325-334.
(2) E. MÜLLER et M. TOMAŠEVIČ, *Phytopath. Z.*, 29, 1957, p. 287-294.
(3) J. WEBSTER, *Trans. Brit. Mycol. Soc.*, 38, 1955, p. 347-365 et 405-408.
(4) G. WEBER, *Phytopath.*, 12, 1922, p. 537-585.
(5) T. JOHNSON, *Canad. J. Research.*, 25, 1947, p. 259-270.
(6) D. SHAW, *Canad. J. Bot.*, 35, 1957, p. 97-112 et 113-118.
(7) G. SEGRÉTAIN et coll., *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3730.
(8) M. S. DE URRIES, *Anales del Jard. Bot. Madrid*, 6e série, 1, 1945, p. 336-397.
(9) L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3698.
(10) L. HOLM, *Études taxonomiques sur les Pleosporacées*, Uppsala, 1957.
(11) E. MÜLLER, *Sydowia*, 4, 1950, p. 185-319.
(12) R. G. ROSS, *Canad. J. Bot.*, 39, 1961, p. 731-738.
(13) L. HAWKER, *The physiology of reproduction in fungi*, Cambridge, 1957.
(14) L. E. HENRIKSSON et coll., *Svensk. Bot. Tidskr.*, 45, 1951, p. 648-656.
(15) M. B. TIMNICK et coll., *Phytopath.*, 41, 1951, p. 327-336.
(16) G. H. COONS, *J. Agric. Res.*, 5, 1916, p. 713-769.
(17) W. ROBINSON, *Annals Bot. London*, 40, 1926, p. 245-272.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction expérimentale de caractères phénocopiques étrangers à l'*Euphorbia marginata *Pursh. sous l'influence de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique.* Note (*) de M^lles **Germaine Debraux** et **Monique Astié**, présentée par M. René Souèges.

Dans cette Note un parallélisme est établi entre les morphoses foliaires tératologiques, survenues par mutation de gène chez le *Codiæum variegatum* et caractérisant la variété *appendiculatum*, et celles qui peuvent être induites expérimentalement chez une plante appartenant à la même famille, l'*Euphorbia marginata*.

Rappelons brièvement que, chez le *Codiæum variegatum* L. var. *appendiculatum* Celak., au cours du développement d'un bourgeon terminal ou latéral, les feuilles apparaissent avec des formes variables représentées par les figures 1 à 8. Ces feuilles, normalement étroites et allongées (*fig.* 1), deviennent découpées en métamères séparés les uns des autres par une portion amincie, le plus souvent réduite à la nervure médiane, le dernier segment revêtant généralement l'aspect d'une feuille ascidiale (*fig.* 2, 4, 6, 7 et 8). La réduction du limbe foliaire, souvent comparé à celui qui caractérise les feuilles de *Nepenthes* [(1), (2)], est révélatrice d'une modification de la teneur en auxine naturelle dans le bourgeon. Il est d'ailleurs intéressant de faire remarquer que, dans cette variété, l'action d'une substance agissant à la manière du 2.4-D (l'acide 2.3.5-triiodobenzoïque ou TIB) s'exerce en modifiant le développement du bourgeon dont les feuilles recouvrent progressivement la morphologie normale du limbe entier (3).

Des modifications du limbe foliaire, représentant des phénocopies de caractères ainsi fixés héréditairement chez une espèce, peuvent être induites expérimentalement chez une espèce appartenant à un genre voisin, l'*Euphorbia marginata* Pursh., par des pulvérisations de solutions aqueuses saturées de 2.4-D.

L'*Euphorbia marginata* Pursh., originaire d'Amérique du Nord, cultivé comme plante ornementale, est caractérisé par son feuillage vert marqué de taches linéaires blanches. De grande taille, alternes, sessiles, à limbe ovale allongé et entier, vert glauque à la face supérieure, vert plus pâle à la face inférieure, les feuilles sont insérées sur la tige par une base élargie marquée de poils fins et soyeux; elles sont pourvues à leur apex d'une courte pointe (*fig.* 9). La nervation est pennée, les nervures secondaires s'anastomosent à leur partie distale en une nervure fine et sinueuse courant latéralement le long des deux marges du limbe.

Les figures 10 à 14 représentent quelques exemples de modifications caractéristiques. On voit que l'action de la substance utilisée s'est exercée de plusieurs manières :

1° par une diminution progressive de la taille du limbe;

2° par la séparation du limbe en métamères, la région basale conservant sa forme et la région supérieure revêtant l'aspect d'une foliole terminale par suite de l'interruption du limbe sur une longueur variable, parfois à plusieurs reprises;

3° par la formation d'une scyphie dans la région apicale (*fig.* 12, 13 et 14).

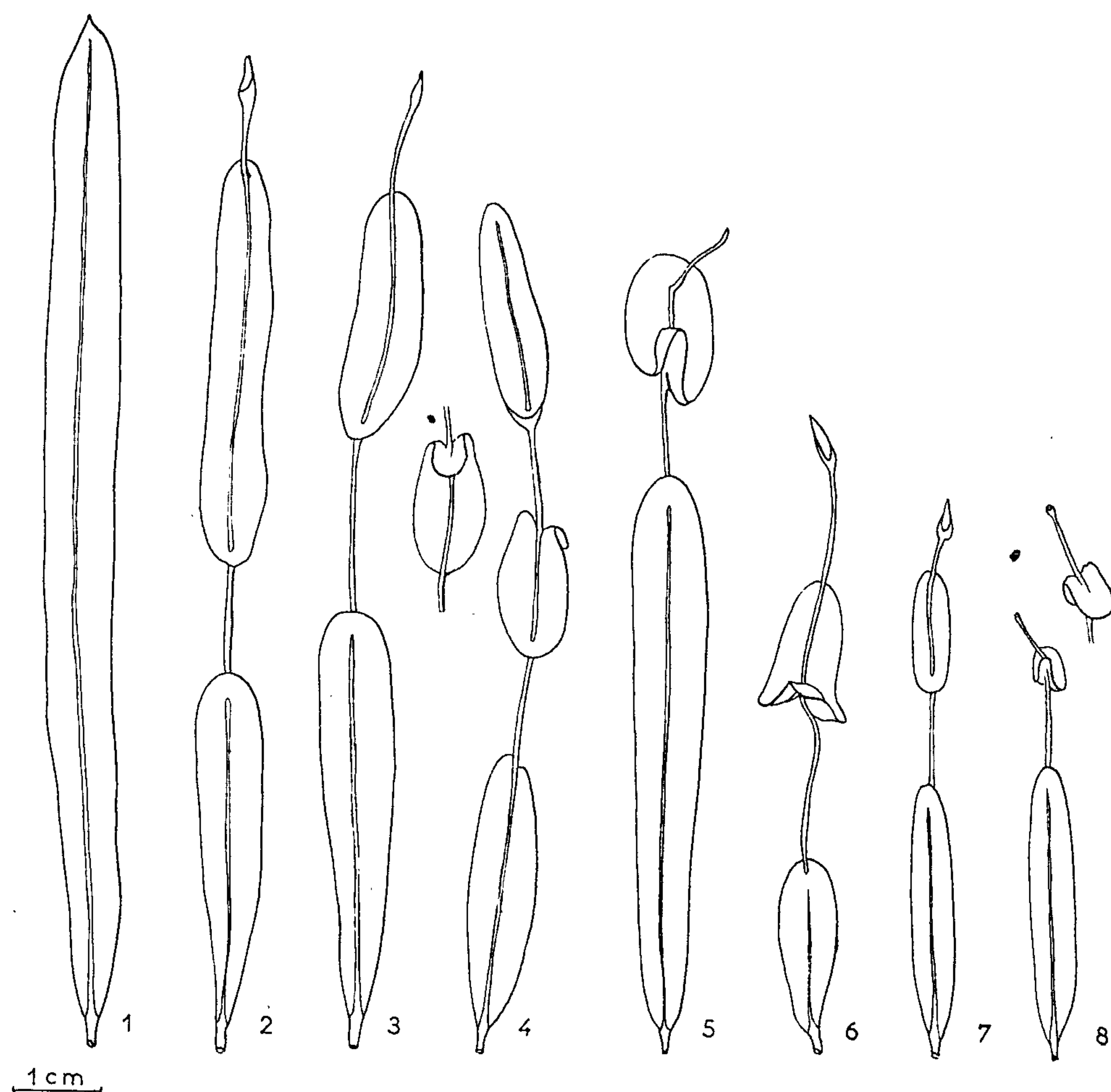



Fig. 1 à 8. — Morphologie des feuilles de *Codiæum variegatum* var. *appendiculatum* 1, feuille normale; 2, 4, 6, 7, 8, feuilles terminées par une scyphie; 4, 5, 6, 8, feuilles dont une portion du limbe est peltée.

Il faut remarquer que, dans les régions interrompues du limbe, la vascularisation tend à s'organiser en structure unifaciale par adjonction de faisceaux libéroligneux surnuméraires concentriques (bois central, liber périphérique) disposés sur un cercle comme dans une tige.

Cette étude montre qu'il existe un parallélisme entre les morphoses foliaires obtenues sous l'influence d'une substance à action auxinique et celles qui proviennent d'une mutation de gène. On sait aussi qu'il existe

des ressemblances entre l'action des virus et celle des gènes ([3]), entre l'action des substances auxiniques et celle des hormones de floraison [([4]), ([5]), ([6])]. Ces constatations nous conduisent à admettre, une fois de plus ([6]), que l'organisation future des *primordiums* responsables du développement des feuilles peut se trouver modifiée par des agents divers mais dont l'action s'opère selon des règles analogues.

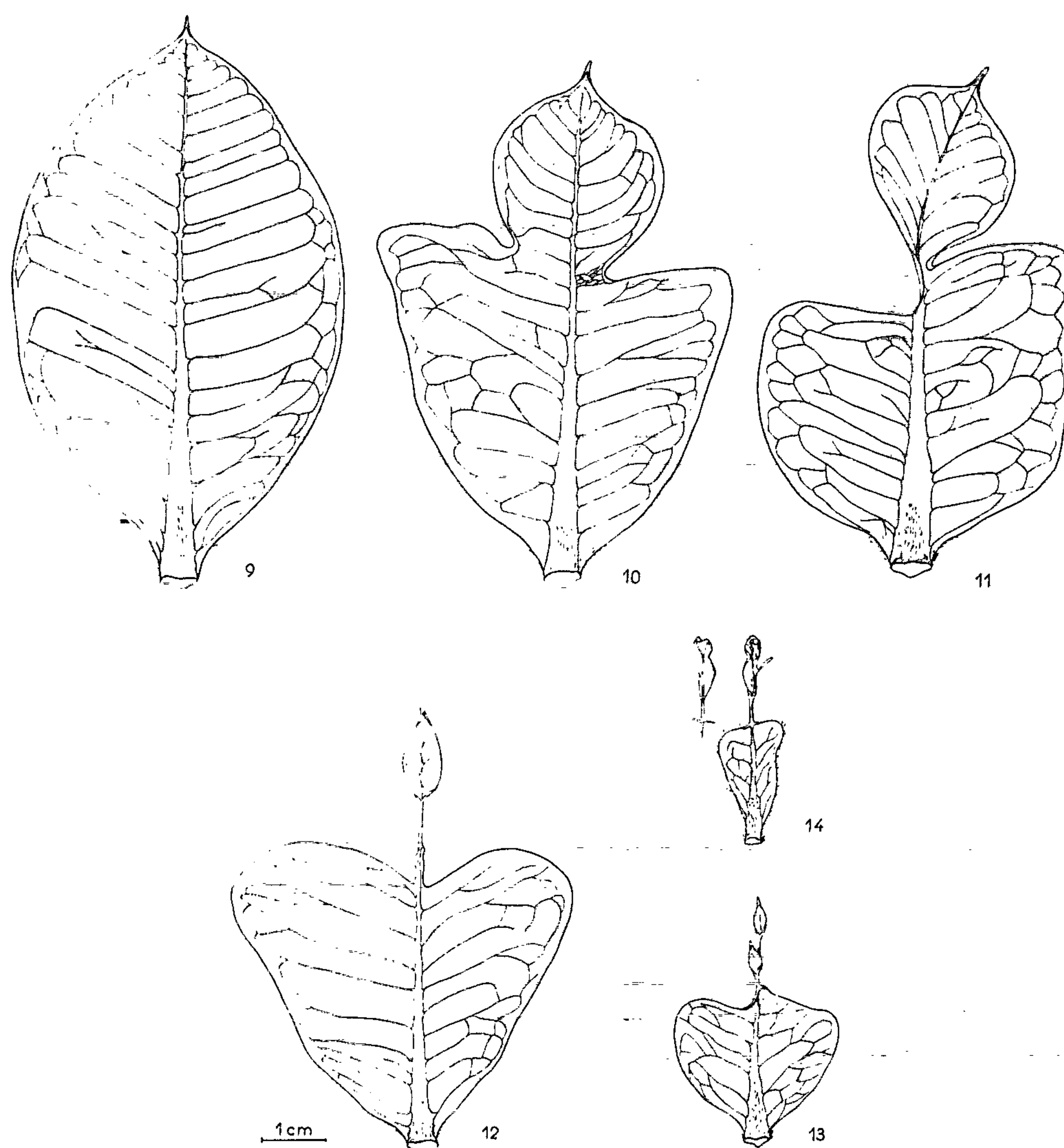



Fig. 9 à 14. — Morphologie des feuilles d'*Euphorbia marginata* traitée par le 2.4-D. 9, feuille normale; 10, 11, feuilles à foliole terminale en voie de formation; 12, 13, 14, feuilles terminées par une ou deux scyphies.

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) C. DE CANDOLLE, *Bull. Trav. Soc. bot.*, Genève, 9, 1898-1899, p. 1-51, fig.

([2]) W. TROLL, *Planta*, 17, 1932, p. 153-314, fig.

([3]) E. BÜNNING, *Entwicklungs-und Bewegungsphysiologie der Pflanzen*, Berlin, Springer, 3ste Aufl., 1953, p. 28, fig.

(4) M. Astié, *Tératogenèse spontanée et expérimentale de la fleur de* Saponaria officinalis *L.* (*Diplôme d'Études supérieures*, Sciences naturelles, Poitiers, février 1955).

(5) G. Debraux et M. Astié, *Bull. Soc. bot. Fr.*, séance du 28 novembre 1962 (sous presse).

(6) M. Astié, *Tératologie spontanée et expérimentale. Exemples. Application à l'étude de quelques problèmes de Biologie végétale* (*Thèse Doct. ès Sciences*, Rennes, janvier 1962, sous presse).

(*Laboratoire de Tératologie végétale de la Faculté des Sciences de Nantes.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Description d'une technique d'isolement cellulaire en vue de l'obtention de cultures de tissus végétaux provenant d'une cellule unique.* Note (*) de M. **Albert Lutz**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les cultures de tissus de *Nicotiana tabacum* L. (souche anergiée) présentent une structure friable leur permettant, en milieu liquide, de libérer instantanément de nombreuses cellules isolées. Le prélèvement de ces dernières s'effectue par simple aspiration du liquide à l'aide d'une micropipette, sous contrôle microscopique. Placées sur cultures-nourrices, certaines d'entre elles se divisent et donnent des colonies tissulaires.

Muir, Hildebrandt et Riker [1] ont montré qu'une cellule isolée placée sur culture-nourrice est parfois capable de se diviser jusqu'à donner un nodule de taille suffisante pour proliférer sur un milieu ordinaire. Pour isoler les cellules, ces auteurs ont recours à deux méthodes différentes : la première consiste à promener des cultures friables sur la surface d'un milieu gélosé contenu dans des boîtes de Pétri, la seconde à placer pendant quelque temps (20 à 35 jours) des cultures en milieu liquide agité et à répandre une partie de ce liquide dans des boîtes de Petri renfermant, elles aussi, un milieu gélosé. Dans les deux cas, un examen microscopique permet ensuite de déceler la présence de cellules isolées qui sont alors transportées sur un petit carré de papier filtre placé au voisinage de la plage d'étalement.

Nos expériences ont été effectuées avec une souche anergiée de *Nicotiana tabacum* L. entretenue selon les techniques bien connues des cultures de tissus végétaux [2]. Le milieu nutritif comprenait la solution minérale de Knop diluée de moitié, additionnée de gélose (Bacto agar de Difco, 1,1 %), de saccharose (3,5 %) et de vitamine $B_1$ ($10^{-6}$). Les cultures ont été entreposées dans une pièce dont la température a été maintenue à $25 \pm 2^\circ$; la lumière a été produite par des tubes luminescents (éclairement au voisinage des cultures : environ 3 000 lx).

*Matériel nécessaire à l'isolement.* — Il faut pouvoir disposer :

— de boîtes de Pétri renfermant une mince couche de milieu de culture dont le taux de gélose est réduit de moitié, soit 0,55 %;

— de fioles d'Erlenmeyer renfermant environ 10 ml de milieu dépourvu de gélose;

— de lame porte-objets ($76 \times 36$) emballées une par une dans du papier filtre;

— de pipettes Pasteur très faiblement étirées;

— de micropipettes (pipettes Pasteur très étirées) dont la partie effilée est pliée à angle droit au niveau où le tube tend à reprendre son diamètre normal;

— de cultures destinées à remplir le rôle de cultures-nourrices, repiquées et recouvertes d'un petit carré de papier filtre quelques jours auparavant. Nous avons employé des filtres delta n° 367;

— d'un microscope ordinaire dont le champ est éclairé par une source lumineuse éloignée. Il faut éliminer les dangers d'un éclairage trop intense et les risques d'échauffement dus à l'ampoule électrique.

*Isolement.* — La souche anergiée de Tabac dont nous disposons est faite de cultures relativement friables. Il suffit donc d'introduire l'une d'elles, en l'ayant préalablement dissociée avec des pinces, dans une fiole d'Erlenmeyer renfermant environ 10 ml de milieu liquide pour trouver dans ce dernier beaucoup de cellules isolées en parfait état (les cultures utilisées dans ce but étaient en moyenne âgées de 30 jours).

On opère ensuite de la manière suivante : le carré de papier filtre placé sur la culture de tissu est prélevé à l'aide de pinces et posé sur la couche gélosée d'une boîte de Pétri. On peut facilement mettre plusieurs petits carrés dans une même boîte. Une lame porte-objets stérile est déballée et posée sur la platine du microscope, platine qui aura été préalablement lavée à l'alcool. A l'aide d'une pipette peu effilée on aspire une petite quantité de liquide renfermant des cellules et l'on dépose sur la lame porte-objets deux rangées d'une dizaine de gouttes qui, une fois étalées, doivent être, tout à tour, entièrement visibles dans le champ du microscope. Ces différentes gouttes sont ensuite examinées et l'on ne s'intéresse qu'à celles qui renferment peu de cellules isolées (1 à 5 de préférence; il y a d'ailleurs possibilité d'augmenter la quantité de milieu liquide contenu dans le flacon d'Erlenmeyer pour obtenir ce résultat). On plonge alors la pointe de la micropipette au niveau de la cellule choisie qui se trouve entraînée par simple montée du liquide dans le très fin capillaire que représente cette micropipette. Il suffit, pour finir, de souffler légèrement dans cette dernière et de déposer la goutte formée à son extrémité sur un des petits carrés de papier filtre qu'on place sur la culture-nourrice qui lui correspond.

Cette opération de prélèvement doit s'effectuer très rapidement. En examinant les gouttes posées sur la lame porte-objets, il ne faut prélever que lorsque l'observation permet un contrôle instantané et sûr. Le pourcentage d'infections au cours de ces manipulations est négligeable. La présence d'un bec de gaz allumé pendant les opérations d'isolement et de transfert est déconseillée.

Cette technique d'isolement cellulaire ne nécessite aucune préparation des cultures servant au prélèvement. Elle nous a permis, grâce à la méthode des cultures-nourrices, méthode appliquée suivant les indications de Muir, Hildebrandt et Riker, d'obtenir des clones de cellules de Tabac. Ces auteurs précisent qu'environ 8 % des cellules isolées donnent des colonies tissulaires. Nous atteignons approximativement ce pourcentage,

mais des expériences en cours nous permettent d'espérer une amélioration notable de ce rendement.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) W. H. Muir, A. C. Hildebrandt et A. J. Riker, *Amer. J. Bot.*, 45, 1958, p. 589-597.

(2) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences de Strasbourg
et Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg-Cronenbourg,
Département des Applications biologiques.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les effets du « gamétocide » 2.3-dichloro-isobutyrate de sodium sur le* Solanum nigrum *L.* Note (*) de M. **Hubert-Louis Dulieu**, présentée par M. Roger Heim.

L'intérêt évident des gamétocides pourrait être mis à profit si leur effet était strictement celui que leur appellation leur prête. En réalité, il est manifeste que leurs propriétés varient en fonction de la concentration employée, du stade auquel est appliqué le traitement et de l'espèce végétale traitée.

Moore [1] utilisa le 2.3-dichloroisobutyrate de sodium (désigné souvent par le sigle FW 450) sur la Tomate au moment de l'anthèse : il observa une stérilité mâle 12 jours après le traitement, la fertilité redevenant normale après 27 jours. La quantité de fruits diminuait de 20 %.

FW 450 a été utilisé avec succès sur le Cotonnier et sur la Betterave [[2], [3]] où il retarde la déhiscence des anthères, mais ne provoque pas la stérilité du pollen lui-même. Il est absorbé par les feuilles et serait actif durant la méiose, en entrant en compétition avec le panthoate dans la synthèse du pantothénate.

D'autres produits, tels le MH 30, qui est le sel diéthanolamine de l'hydrazide maléique, ont été expérimentés sur la Tomate [4]. Ces auteurs relatent encore l'essai de l'acide triiodobenzoïque, de l'acide nucléique extrait des levures, du nucléate de sodium (3 à 4 %), de la thymine, de l'uracil et du FW 450 : ce dernier provoquant un freinage de la croissance mais aucune stérilité.

Ces diverses observations nous ont amenés à éprouver le 2.3-dichloro-isobutyrate de sodium sur le *Solanum nigrum* L., solanacée, donc gamopétale, pintamère pour le périanthe et l'androcée, et dimère pour le gynécée. Sa floraison est abondante et étalée sur plusieurs mois.

La seule concentration utilisée est de 3 g/l alors que la dose suggérée pour la Tomate [1] est de 1 à 4 g/l. La pulvérisation, au moyen d'un nébulisateur, a été faite trois fois, à deux jours d'intervalle. La première fois lorsque les plantes étaient déjà en fleurs, après que les fleurs ouvertes et celles qui étaient sur le point de s'ouvrir eurent été enlevées.

Huit jours après la première pulvérisation, on commence à observer des fleurs anormales parmi les autres. Leurs anthères sont multipliées à partir des primordiums d'étamines. Sur les cinq étamines, de 1 à 5 sont dédoublées ou même triplées (*fig.*). Leur nombre total varie donc de 5 à 18. De plus elles sont blanchâtres au lieu d'être jaune vif à maturité, mais elles contiennent du pollen.

Le test à l'acétocarmin ne montre pas d'altération de la variabilité, ni plus ni moins que les essais de germination en chambre humide et sur milieu sucré à 20 %, avec de l'acide borique et 0,5 % d'agar. Cependant,

certaines fleurs paraissant à maturité possèdent des anthères indéhiscentes et du pollen restant humide.

Le tableau suivant indique la distribution de fréquence des fleurs à nombre d'anthères variable, déhiscentes ou indéhiscentes, d'après un relevé fait 15 jours après la première pulvérisation.

| | Nombre d'anthères. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | + | Totaux. |
| Déhiscentes | 37 | 12 | 6 | 5 | 1 | 1 | 2 | 64 |
| Indéhiscentes | 0 | 0 | 11 | 7 | 2 | 3 | 6 | 29 |
| Total | 37 | 12 | 17 | 12 | 3 | 4 | 8 | 93 |

On voit donc que la fréquence des fleurs à anthères non déhiscentes est plus élevée si le nombre d'anthères augmente. Il y a donc une corrélation entre ces deux phénomènes. De plus, le nombre d'anthères, qui peut servir de critère chiffrant l'importance des anomalies, est distribué approximativement suivant la loi de Poisson, c'est-à-dire de façon homogène. La



fréquence la plus élevée (37), est celle des fleurs pintamères, avec anthères déhiscentes normales.

Les pulvérisations ont donc provoqué l'apparition de 31 % seulement de fleurs à anthères indéhiscentes, donc incapables de libérer leur pollen, alors que 60 % des fleurs sont anormales au point de vue du nombre d'anthères.

Quant au gynécée, il est atteint par le traitement lorsque le nombre d'anthères est supérieur à 8. L'ovaire est alors composé de nombreuses loges disposées de façon désordonnée (*fig.*). Les pièces du périanthe sont presque toujours régressées, voir inexistantes.

D'autre part, des coupes de 30 μ d'épaisseur dans des boutons floraux à divers stades, colorées à l'hématoxyline, ont montré que :

Certaines fleurs dont la morphologie est normale, ont leurs sacs polliniques remplis de cellules qui ont perdu l'aspect caractéristique en dallage régulier des sporogonies et des sporocytes;

Deux boutons floraux avaient des anthères complètement vides.

Il semble donc que, dans certains cas, le traitement ait pu agir sur les CMP sans troubler la morphogenèse florale.

Au fur et à mesure que la date du traitement s'éloigne, la proportion de fleurs normalement constituées augmente pour redevenir égale à l'unité. Les fleurs dont la morphologie est fortement aberrante ne viennent jamais à maturité et leurs pédicelles sèchent. Cependant, le dédoublement d'une ou de deux anthères n'est pas un obstacle au développement normal des grains de pollen et à la fécondation de l'ovaire car certaines fleurs pléiomères dont seul le périanthe est anormal parviennent à l'anthère et à un début de développement du fruit.

L'effet des aspersions de *Solanum nigrum* L. par une solution de 3 g/l de 2.3-dichloroisobutyrate de sodium n'est donc pas spécifiquement gamétocide. De plus, les anomalies structurales provoquées ne sont pas en corrélation nette avec le non développement du gamétophyte mâle. Le traitement appliqué ici a surtout agi sur les facteurs de la morphogenèse, c'est-à-dire la polarité de la prolifération méristématique et des divisions cellulaires.

Le fait que le périanthe soit toujours pratiquement inexistant et que l'ovaire est transformé de la même façon que les étamines lorsque celles-ci sont fortement atteintes, nous font choisir l'interprétation suivante : le périanthe et ensuite les anthères sont plus sensibles que l'ovaire parce qu'ils se trouvent plus exposés et qu'ils sont formés dans le bouton avant le gynécée. On pourrait ainsi comparer l'action de cette substance à celle de certains herbicides qui ont des propriétés sélectives grâce aux différences morphologiques entre les feuilles des espèces traitées.

Il est donc nécessaire d'étudier la variabilité des effets de ces « gamétocides » en fonction de la concentration employée, du débit et de la fréquence

des aspersions, de la période au cours de laquelle elles ont été faites, et de l'espèce végétale traitée, avant de savoir comment tirer profit de propriétés empêchant la maturation, ou du moins la libération du pollen, sans que soient provoquées d'autres perturbations physiologiques.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. F. MOORE, *Science*, 129, 1959, p. 1738-1740.
(2) A. RALPH et J. R. SCOTT, *Plant physiol.*, 36, 1961, p. 529-538.
(3) F. WIT, *Euphytica*, 9, 1960, p. 1-9.
(4) V. L. CHAPRA, S. K. JAIN et M. S. SWAMINATHAN, *Indian J. Gen. plant breeding*, 20, 1960, p. 188-199.

*(Laboratoire de Cytogénétique, Université de Louvain, Belgique.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'hérédité de la pigmentation chez* Papaver somniferum *L.* Note (*) de Mme **Cécile Sosa-Bourdouil**, MM. **Pierre Lecat** et **Antoine Sosa**, présentée par M. Raoul Combes.

*Papaver Mursellii* à fleurs blanches contient un stock de polyphénols dont au moins deux flavonosides. L'un de ces hétérosides existe aussi chez *P. Flora III* en plus des anthocyanes, présentes seulement à la base des pétales. Le croisement fait apparaître en $F_1$ une coloration générale violacée du pétale ainsi qu'un renforcement de cette couleur. Le fait est attribué à l'apport génique par *P. Mursellii* d'un stock de précurseurs des anthocyanes, et par *Flora III* de facteurs de transformation de ces précurseurs en pigments anthocyaniques. En $F_2$, à côté des retours aux types et des dominants semblables à la $F_1$, on constate une série d'intermédiaires.

Nous avons croisé un pavot à fleurs blanc pur (*P. somniferum* var. *Mursellii*, sélection Blaringhem) (M) et à graines blanchâtres à hile brun, capsules indéhiscentes, tendance uniflore et cycle de développement court (100 jours) sous le climat de Paris, avec une œillette *Flora III* (Fl) provenant d'une sélection Svalof de l'hybride *Manhdorfer* × *Peragis*. Les pétales de *Flora III* sont blancs sur les bords et présentent à la base un onglet violet, les graines sont foncées à reflets gris bleuté, le hile brun, les capsules indéhiscentes, la tendance multiflore, le cycle (120 jours) plus long que le précédent. Les hybridations et les cultures ont été effectuées à Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

Les graines hybrides semées en 1961 ont donné naissance, en $F_1$, à des plantes dont les fleurs sont violet clair à onglet violet foncé. Les graines sont foncées à reflet gris bleu et hile brun, les capsules sont, en général, indéhiscentes. Ces plantes sont multiflores et le cycle est plus court que celui de *Flora III*; de plus, ces plantes ont présenté une végétation plus forte que celle des parents. La génération suivante ($F_2$) obtenue en 1962, a donné lieu à une disjonction, en particulier des caractères de pigmentation. L'étendue très restreinte des cultures et la pratique de l'éclaircissage ne permet pas d'établir des dénombrements suffisants, cependant nous donnons, à titre d'indication, les résultats obtenus (tableau I).

Ces nombres indiquent une disjonction polyfactorielle ainsi que des liaisons entre les divers caractères étudiés. En ce qui concerne la coloration des graines, elle se montre liée dans une certaine mesure à celle des

TABLEAU I.

| | | | Graines. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Violet foncé. | | Brun. | | Rose. | | Blanc. | |
| ($F_2$). Pétales. | M × Fl. | Fl × M. | MFl. | FlM. | MFl. | FlM. | MFl. | FlM. | MFl. | FlM. |
| Onglet violet, bords mauve foncé | 12 | 47 | 11 | 37 | 11 | 6 | – | 2 | 0 | 0 |
| » moyen, clair | 45 | 67 | 31 | 44 | 5 | 14 | 7 | 2 | 0 | 0 |
| Onglet violet, bords blancs / Pétales entièrement » | 29 | 40 | 3 | 14 | 6 | 8 | 1 | 1 | 7 | 17 |

fleurs : leur coloration est due en partie à la présence de pigments anthocyaniques violets, rouges en milieu acide ($\lambda_{max}$ vers 550 mμ après hydrolyse partielle par HCl), une substance brune intervient également dans la coloration des téguments des graines foncées. En $F_2$ à côté des retours aux types parentaux et des dominants semblables à la $F_1$, il apparaît une série d'intermédiaires en ce qui concerne la couleur des fleurs allant du mauve pâle au violet, et également en ce qui concerne la couleur des graines allant du type *Mursellii* blanchâtre, au type *Flora III* gris bleuté, en passant par des teintes beige rosé, brun, brun violacé. Le type *Mursellii* blanchâtre à hile brun dépourvu de pigment violet, apparaît en faible proportion (11 %). L'appréciation visuelle de la couleur est précisée et complétée par une séparation chromatographique des pigments.

*Essai I.* — Les pétales frais plongés dans l'éthanol bouillant, pour éviter des actions enzymatiques ultérieures, sont épuisés par l'éthanol, les solutions distillées, le résidu repris par l'eau est extrait à l'éther éthylique. Ces extraits sont essayés sur papier Arches n° 302 et Whatman n° 1 en chromatographie descendante à l'aide du liquide développant (mélange en volumes) : *n*-butanol, 4 vol; acide acétique, 1 vol; eau, 5 vol. Le premier essai a permis de séparer en particulier les diverses substances flavoniques et l'un des pigments violet anthocyanique partiellement soluble dans l'alcool ($\lambda_{max}$ vers 535 mμ dans $CH_3OH$ + 1 % de HCl).

*Essai II.* — Dans le cas des fleurs mauves et violettes, ainsi que dans le cas des téguments colorés des graines dont les pigments anthocyaniques ne se dissolvent pas par le premier traitement, il est nécessaire d'effectuer une extraction au méthanol contenant 1 % de HCl et, pour les pigments restant dans le résidu insoluble, par une solution aqueuse hydrolysante de HCl *n*. Les chromatogrammes sont effectués comme précédemment soit à l'aide du mélange *n*-butanol, acide acétique, $H_2O$, soit à l'aide du mélange « Forestal » (suivant Bate-Smith) $CH_3.CO_2H$, 30 vol; HCl, 3vol; $H_2O$, 10 vol, en chromatographie descendante, complétée par la chromatographie en deux dimensions. Nous avons ainsi obtenu plusieurs pigments anthocyaniques dont les absorptions maximales dans la lumière visible se trouvent entre 520 et 550 mμ.

Les taches sur papier correspondant en particulier à l'essai I sont révélables par le réactif de Barton, Evans et Gardner (fonction phénol) et la plupart sont visibles en lumière de Wood : nous les avons classées provisoirement de A à I en allant vers les $R_f$ croissants. En particulier en ce qui concerne *P. Mursellii* dont les fleurs paraissent d'un blanc pur, les taches C, E, F et G donnent les réactions des flavonoïdes. La fluorescence de C et F est jaune, celle de E et G est bleue. Les taches C et E correspondent à des glucosides flavoniques isolés par l'un de nous (A. S., non publié) (tableau II).

D'autres réactions des phénols et flavonoïdes, servant à l'identification et différenciation des composés C et E, ont été également effectuées :

TABLEAU II.

| | | | En solution. | | | | | Sur chromatogrammes. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Couleur en lumière. | | | Réaction citroborique. | | $NH_3$. | | $Cl_3Al$. | | Acide *p*-toluène sulfonique. | |
| Flavonoïde. | $R_f$. | $\lambda_{max}$ (mμ) $CH_3OH$. | Vis. | Wood. | Mg+HCl. | Vis. | Wood. | Vis. | Wood. | Vis. | Wood. | Vis. | Wood. |
| C...... | 0,23 | 255 357 | J. (fbl.) | J. br. | Rg. | J. | J. c. | J. | J. | J. | Vr. | J. | Vr. |
| E...... | 0,58 | (245, fbl.) 333 | – | Bl. f. | Rs. | J. | Bl. vr. | J. | Vr. | In. | Bl. | Bl. | Bl. |

Abréviations : Bl., bleu; br. brun; c., citron; f., foncé; fbl., faible; In., incolore; J., jaune; Rg., rouge; Rs., rose; Vis., visible; Vr., vert.

*a.* en solution : $Cl_3Fe$ (vert et bleu respectivement) et NaOH (jaune et jaune doré); *b.* sur les chromatogrammes : $FeCl_3 + FeK_3(CN)_6$ (bleu) et $Na_2CO_3$ (jaune dans le visible) présentant en lumière de Wood une fluorescence jaune citron (C) ou jaune vert (E). Ces substances ainsi que leurs produits d'hydrolyse seront plus complètement étudiées ultérieurement.

Les pétales du pavot *Flora III* ne contiennent ni C ni F ($R_f$ 0,6, réactions flavoniques); par contre, ils contiennent E qui existe aussi chez *P. Mursellii* ainsi que G ($R_f$ 0,7, absorption semblable à celle de E dans l'ultraviolet). De plus, dans la phase aqueuse de l'extrait alcoolique de *P. Mursellii*, il précipite abondamment des substances polyphénoliques de faible $R_f$ (réaction de Barton positive) qui sont à l'étude.

Les pigments anthocyaniques sont absents des pétales de *P. Mursellii*. Ils sont présents chez *Flora III* à la base des pétales. Par chromatographie sur papier (Whatman nº 1) et à l'aide du mélange « Forestal » on a trouvé trois taches dont l'une fluorescente correspond à un $R_f$ 0,82. Cette bande donne un maximum dans le visible vers 535 mμ. L'hydrolyse a été effectuée et l'identification des anthocyanols est en cours.

*En conclusion*, le croisement entre les deux variétés de *P. somniferum* : *P. Mursellii* et *Flora III*, fait apparaître en $F_1$ chez l'hybride, une coloration violette dominante étendue à tout le pétale, avec renforcement de la couleur. L'étude des pigments suggère que *P. Mursellii* introduit, dans la descendance, un stock de flavonoïdes et de précurseurs polyphénoliques qui sont transformés en anthocyanes grâce à un ou à des agents de transformation existant dans la lignée de *Flora III*. En $F_2$, à côté des retours aux types parentaux et de la combinaison hybride semblable à la $F_1$, on constate l'existence d'un certain nombre de types intermédiaires, montrant la nature polygénique des caractères de pigmentation de ces pavots.

(*Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

(*) Séance du 11 mars 1963.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications expérimentales de l'intensité de la dominance entre frondes de* Lemna trisulca *L.* Note (*) de M. **Jean Guern**, présentée par M. Raoul Combes.

L'intensité de la dominance entre frondes filles de *Lemna trisulca* est accentuée par une carence partielle en matériaux de croissance synthétisés par les limbes adultes. Elle est au contraire réduite par un enrichissement en ces mêmes matériaux ou par l'adjonction au milieu de culture de sucres, de kinétine ou d'acide gibbérellique.

L'étude de la croissance des frondes de *Lemna trisulca* a montré que l'une des deux frondes filles issues d'une même fronde mère inhibe partiellement et temporairement le développement de l'autre fronde ([2]). Dès 1921, Goebel ([1]) a remarqué que l'inégalité de taille de ces deux frondes filles est d'autant plus grande que les plantes ont été cultivées sous une intensité lumineuse plus faible. Selon Zurzycki ([4]), le saccharose ajouté au milieu de culture provoque la formation de deux frondes filles bien développées par fronde mère, même dans des conditions de faible intensité lumineuse. Ces observations suggèrent donc qu'à la base de l'inégalité des tailles des deux frondes formées par une même fronde mère se trouve un facteur de nutrition. Il était donc intéressant d'une part de carencer les deux frondes filles en matériaux de croissance (par ablation des limbes adultes) et d'autre part de mettre à leur disposition une plus grande quantité de ces matériaux (par excision des autres jeunes frondes du clone) afin d'enregistrer les effets de cette carence ou de cet enrichissement sur l'intensité de la dominance.

1. *Ablation de certains centres de croissance.* — L'excision des jeunes frondes *a* et *b* (tableau I, B) d'un clone élémentaire composé de trois générations de frondes successives, met à la disposition des jeunes frondes *c* et *d* l'ensemble des facteurs de croissance synthétisés par les limbes adultes des frondes F, *f*, *f'*. La croissance de ces jeunes frondes est considérablement stimulée; celle de la fronde dominée (*d*) étant plus nettement affectée par cette stimulation, l'inégalité de taille des deux frondes, traduisant l'intensité de la dominance, est notablement réduite. L'excision des jeunes frondes *c* et *d* (tableau I, C) entraîne des modifications de croissance comparables au niveau des frondes *a* et *b*. L'enrichissement en matériaux de croissance au niveau de deux frondes filles diminue donc l'intensité de la dominance exercée par l'une des frondes sur sa fronde sœur.

2. *Ablation des centres de synthèse de facteurs de croissance.* — L'élimination chirurgicale de la quasi-totalité de la fronde mère (tableau II, B) entraîne une réduction très sensible de la croissance de ses frondes filles. Les frondes dominées *b* et *d* sont cependant plus nettement affectées par cette réduction; l'inégalité des tailles des frondes sœurs est donc accentuée, ce qui traduit une augmentation de l'intensité de la dominance. Des résultats

comparables sont obtenus si la carence en facteurs de croissance affecte les jeunes frondes *a* et *b* après isolement de la fronde *f* (tableau II, C).

3. *Influence de substances diverses sur l'intensité de la dominance.* — Seules les fortes concentrations de kinétine et d'acide gibbérellique

TABLEAU I.

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | a : 167 c : 95<br>b : 89 d : 4 | c : 148<br>d : 43 | a : 203<br>b : 151 |
| 2 | $R_{a/b}$ : 1,9 $R_{c/d}$ : 23,7 | $R_{c/d}$ : 3,4 | $R_{a/b}$ : 1,3 |

Influence de l'excision des frondes *a* et *b* sur la croissance des jeunes frondes *c* et *d* (B). Influence de l'excision des frondes *c* et *d* sur la croissance des frondes *a* et *b* (C). En (A) : frondes témoins. 1, longueur des frondes *a*, *b*, *c*, *d* exprimée en divisions micrométriques (1 division = 0,06 mm); 2, rapports des longueurs des frondes *a* et *b* ($R_{a/b}$) et des frondes *c* et *d* ($R_{c/d}$).

TABLEAU II.

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 1 | a : 89 c : 64<br>b : 41 d : 4 | a : 51 c : 30<br>b : 7 d : 0 | a : 68<br>b : 18 |
| 2 | $R_{a/b}$ : 2,2 $R_{c/d}$ : 16 | $R_{a/b}$ : 7,3 $R_{c/d}$ : ∞ | $R_{a/b}$ : 3,8 |

Influence de la suppression du limbe de la fronde F sur la croissance des frondes *a*, *b*, *c*, *d* et sur l'intensité de la dominance exercée par les frondes *a* et *c* sur leurs frondes sœurs. Clone témoin : (A). Suppression de la fronde mère, les deux frondes *f* et *f′* restant cependant reliées par un fragment de la fronde F : (B). Isolement de la fronde *f* : (C). 1, longueur des frondes *a*, *b*, *c*, *d* exprimée en divisions micrométriques (1 division = 0,06 mm); 2, rapports des longueurs des frondes *a* et *b* ($R_{a/b}$) et des frondes *c* et *d* ($R_{c/d}$).

($10^{-5}$ M et $10^{-6}$ M) ajoutées au milieu de culture, exercent une action notable sur l'intensité de la dominance. A ces concentrations, l'inhibition de la fronde dominée est totalement levée. Ce résultat est tout à fait comparable à ceux obtenus lors de l'étude de l'activité de substances de croissance synthétiques sur le développement des frondes axillaires dominées ([3]).

Divers sucres parmi lesquels le saccharose, le glucose et le fructose, aux concentrations de 2 et 20 g/l provoquent une réduction considérable de l'intensité de la dominance entre frondes filles, ce qui confirme les observations de Zurzycki ([4]).

*Conclusions*. — Les résultats présentés montrent qu'il existe un équilibre de croissance entre les diverses frondes d'une colonie élémentaire de *Lemna trisulca* de même qu'il existe un équilibre de croissance entre les divers territoires d'une fronde. Ces équilibres sont conditionnés par l'intensité de la synthèse des matériaux de croissance au niveau des limbes adultes. L'intensité de la dominance entre jeunes frondes filles semble dépendre étroitement de la nutrition abondante ou déficiente de ces frondes.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) K. GOEBEL, *Flora*, 114, 1921, p. 278.

(2) J. GUERN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 894.

(3) J. GUERN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 343.

(4) J. ZURZYCKI, *Med. Landbou. Wageningen*, 57, 1957, p. 1.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le métabolisme azoté des Gymnospermes. Mise en évidence d'une leucine aminopeptidase dans les graines et les jeunes plantules de* Pinus pinea *L.* Note de M. **Yves Guitton** et M[lle] **Marguerite de Belsunce**, présentée par M. Raoul Combes.

Les graines et les jeunes plantules de *Pinus pinea* L. renferment une leucine aminopeptidase active. Le pH optimal se situe à 8,7 et l'enzyme présente une spécificité absolue pour les L-peptides. Les endospermes en voie de digestion sont les plus actifs. La recherche des carboxypeptidases A et B permet de conclure à l'absence de ces enzymes dans l'espèce étudiée.

En 1929, Linderstrom-Lang ([1]) établit l'existence, dans la muqueuse intestinale du Porc, d'une enzyme capable d'hydrolyser la leucylglycine et la leucyldiglycine. Cette enzyme partiellement purifiée par Johnson et coll. ([2]), a été appelée, par Smith et Bergmann ([3]), leucine aminopeptidase par suite de son inaptitude à hydrolyser les peptides N-acylés. Ce biocatalyseur signalé dans de nombreux tissus animaux et chez quelques microorganismes, a été mis en évidence, en 1939, par Berger et Johnson ([4]), dans l'Épinard, le Choux et le Malt.

Le fait qu'au cours des premiers stades du développement de *Pinus pinea* L. l'embryon utilise exclusivement les réserves protéiques de l'endosperme, nous a incités à rechercher cette enzyme et à étudier sa répartition dans la graine et les jeunes plantules.

*Matériel et méthodes.* — Nous avons retenu les graines de *Pinus pinea* L, préalablement imbibées pendant 72 h à + 4°C, délipidées après dessiccation et réduites en poudre, pour la mise en évidence du catalyseur, la détermination du pH optimal et la recherche du substrat préférentiel. L'étude de l'activité comparée des différentes parties de la graine et des jeunes plantules a été réalisée à partir du matériel végétal séché sous vide et finement broyé. Ici, la délipidation n'a porté que sur les endospermes et les embryons encore totalement inclus dans ce tissu de réserve.

La détermination de l'activité peptidasique comporte un essai principal (solution 0,01 M de peptide dans le tampon Tris 0,05 M : 5 ml; matériel végétal : 50 mg; durée : 1 h; antiseptique : 2 gouttes de toluène) et deux essais témoins permettant de tenir compte, le premier d'une hydrolyse spontanée du peptide, le second d'une acidité éventuelle apportée par le matériel végétal. Le dosage des groupes carboxyles libérés repose sur la méthode de Willstätter et Waldschmidt-Leitz ([5]). Au virage de la thymolphtaléine difficile à apprécier par suite de la coloration des milieux, nous avons préféré le titrage au pH-mètre. La différence des titrages au temps 0 et après 1 h à 40°, permet d'évaluer l'activité du matériel étudié. Les effets de l'hydrolyse sont en outre contrôlés par chromatographie sur papier.

*Mise en évidence de l'enzyme.* — Pour cette recherche, le substrat utilisé est la L-leucylglycine à pH 8,6, pH retenu par Linderstrom-Lang et Sato ([6]), dans leur travail sur l'aminopeptidase du malt. Les résultats figurent dans le tableau I :

| Essais. | Millilitres de potasse alcoolique 0,01 M. Temps 0. | Après 1 h à 40°. | Différence. |
|---|---|---|---|
| Végétal + peptide | 13,34 | 19,14 | 5,80 |
| Végétal bouilli + peptide | 14,00 | 14,00 | 0 |
| Végétal seul | 9,50 | 9,62 | 0,12 |
| Peptide seul | 12,74 | 12,74 | 0 |

Cette expérience permet de conclure à la présence dans les graines imbibées de *Pinus pinea* L., d'une enzyme capable d'hydrolyser la leucylglycine.

*pH optimal.* — Dans cette série d'essais, le temps d'action est réduit à 20 mn; en effet, en 1 h l'hydrolyse du substrat est pratiquement complète et ne permet pas de déterminations valables. Dans les conditions expérimentales retenues le pH se situe à 8,7.

*Substrat préférentiel.* — L'activité hydrolysante des graines imbibées de *Pinus pinea* L., exprimée en millilitres de potasse alcoolique 0,01 M, est résumée dans le tableau II :

| | | | |
|---|---|---|---|
| L-leucylglycine | 5,84 | Glycyl-L-asparagine | 1,02 |
| D-leucylglycine | 0,00 | Glycylglycylglycine | 0,90 |
| L-leucyltyrosine | 6,30 | Glycylglycine | 0,24 |
| L-leucylglycylglycine | 5,90 | Glycyl-L-thréonine | 0,42 |
| D-leucylglycylglycine | 0,14 | Glycyl-DL-méthionine | 0,00 |
| Glycyl-L-leucine | 1,52 | DL-alanyl-DL-méthionine | 0,00 |

Les résultats font apparaître que l'enzyme s'attaque de préférence aux peptides dont le groupe amino libre est celui de la L-leucine. Néanmoins, on note une hydrolyse de peptides tels que la glycyl-L-leucine et la glycyl-L-asparagine. Ceci est en accord avec les observations de Smith et Bergmann ([3]), qui indiquent que l'activité hydrolysante de l'enzyme ne se limite pas aux seuls peptides à leucine. Le contrôle de l'hydrolyse par chromatographie sur papier permet d'affirmer que dans le cas des tripeptides l'hydrolyse porte sur la liaison peptidique adjacente au groupe amino libre.

*Étude comparée de l'activité aminopeptidasique de* Pinus pinea *L. à différents stades du développement.* — Les essais sont effectués à pH 8,7, à partir d'une solution de L-leucylglycine, à 40° pendant 1 h. Les résultats représentent le pourcentage de peptide hydrolysé, rapporté à 1 mg d'azote protéique.

Dans les graines imbibées ou non, l'activité peptidasique maximale se rencontre dans les embryons. Dans les plantules de 15 jours, on observe une importante augmentation de l'activité enzymatique des endospermes

dont la digestion est déjà avancée; ils ont, en effet, perdu 30 % de leur poids initial. Dans les plantules de 30 jours, dont l'endosperme a disparu, la leucine aminopeptidase se localise dans les cotylédons et les hypocotyles. Il est intéressant de signaler que ces organes ont une teneur en azote soluble près de trois fois supérieure à celle de l'azote protéique. Par contre, les feuilles primordiales qui sont le siège d'une protéogénèse intense présentent une faible activité peptidasique.

| | | |
|---|---|---|
| Graines. | Embryons | 24,8 |
| | Endospermes | 15,1 |
| Graines imbibées 72 h à + 4°C. | Embryons | 20,8 |
| | Endospermes | 13,0 |
| Plantules de 15 jours | Plantules entières (sauf l'endosperme) | 16,6 |
| | Endospermes | 33,4 |
| Plantules de 30 jours | Plantules entières | 18,4 |
| | Feuilles primordiales | 7,2 |
| | Cotylédons | 20,0 |
| | Hypocotyles | 23,4 |
| | Racines | 5,0 |

*Recherche des carboxypeptidases* A *et* B. — La recherche des carboxypeptidases A et B, telles que les définit Neurath (7), réalisée à partir des substrats : acétylglycine, acide acétylglutamique et chloracétyltryptophane, pour la carboxypeptidase A et hippurylarginine (8) pour la carboxypeptidase B, permet de conclure à l'absence de ces enzymes dans le matériel étudié.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) K. LINDERSTROM-LANG, *Z. physiol. Chem.*, 182, 1929, p. 151.
(2) M. J. JOHNSON, G. H. JOHNSON et W. H. PETERSON, *J. Biol. Chem.*, 116, 1936, p. 515.
(3) E. L. SMITH et L. BERGMANN, *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 789.
(4) J. BERGER et M. J. JOHNSON, *J. Biol. Chem.*, 130, 1939, p. 655.
(5) R. WILLSTÄTTER et E. WALDSCHMIDT-LEITZ, *Ber.*, 54, 1921, p. 2988.
(6) K. LINDERSTROM-LANG et M. SATO, *Z. physiol. Chem.*, 184, 1929, p. 83.
(7) H. NEURATH, in *The Enzymes*, Academic Press, New York, 4, 1960, p. 11.
(8) M. le Professeur J. E. Folk, Bethesda-Maryland, nous a fourni l'hippurylarginine

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Synthèse comparée d'azote organique par* Dactylis Glomerata *L. cultivé en milieu nitrique et en milieu ammoniaco-nitrique.* Note (*) de Mme **Denise Blanc**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Pour des milieux de culture riches en azote minéral, la fourniture simultanée des formes $NO_3$ et $NH_4$ détermine par rapport à une nutrition exclusivement nitrique, un accroissement sensible de la protéosynthèse. Cette observation pourrait expliquer la production accrue de matière sèche en milieu ammoniaco-nitrique.

Il est difficile de dissocier dans le métabolisme azoté d'un végétal cultivé ammoniaco-nitrique, la part qui revient aux ions $NO_3^-$ de celle qu'on doit attribuer aux ions $NH_4^+$ dans le milieu de culture. Si les processus de pénétration au niveau de la racine sont différents, dès l'instant où l'azote nitrique est réduit dans la plante à l'état d'azote ammoniacal, son devenir suit le processus normal d'assimilation des ions $NH_4^+$. Dans les deux cas, il se forme des composés azotés organiques solubles et insolubles, qui, avec l'azote minéral non encore utilisé, constituent la fraction azotée totale du végétal.

Il nous a paru cependant possible d'apprécier indirectement l'intensité d'assimilation et d'utilisation de ces deux formes d'azote par la détermination de la quantité totale d'azote organique synthétisée par une même espèce cultivée dans des conditions identiques de milieu mais alimentée, soit par des solutions nitriques, soit par des solutions ammoniaco-nitriques.

L'essai conduit sur *Dactylis Glomerata* L. cultivé sur sable siliceux et alimenté journellement par une quantité déterminée de solution nutritive, comportait une gamme croissante de concentration en azote de 2, 4, 6, 8, 10, 12 et 14 m. e. par litre de solution nutritive. Pour chacune de ces concentrations l'azote était apporté :

soit sous forme exclusivement nitrique (série 1);

soit sous forme ammoniaco-nitrique (séries 2 et 3);

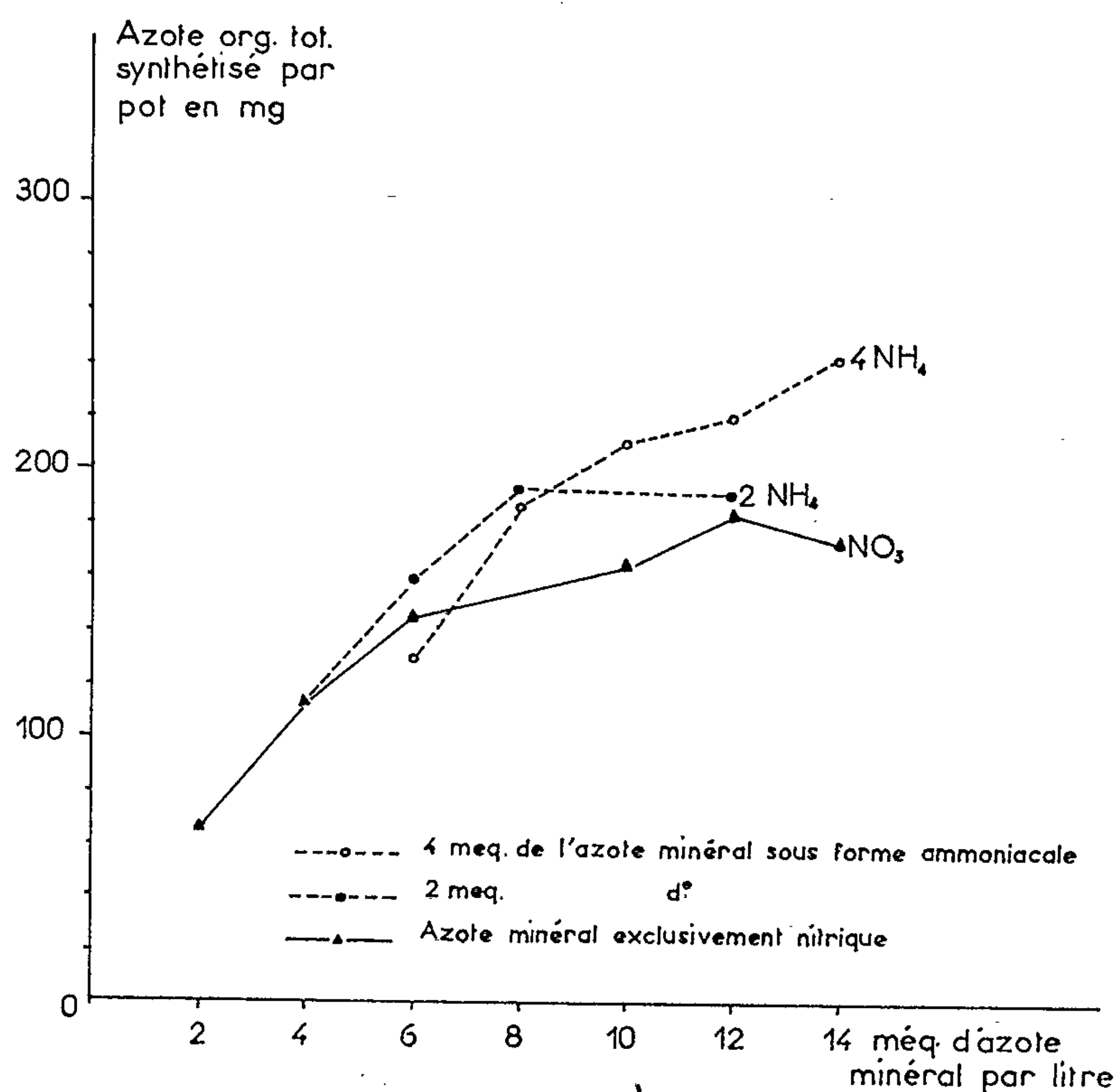
le pH des solutions étant, dans tous les cas, ajusté à 6,5.

Dans la série 2, 2 m. e. de l'azote minéral étaient apportés sous forme ammoniacale sur une gamme de concentration en azote total s'étendant de 4 à 14 m. e., le complément azoté étant sous forme nitrique.

Dans la série 3, la part ammoniacale était de 4 m. e. et ceci à partir du traitement à 6 m. e. et jusqu'à 14 m. e. d'azote minéral par litre de solution nutritive.

Nous avons volontairement éliminé les traitements à nutrition ammoniacale exclusive pour nous trouver dans des conditions de milieu comparables et tirer nos conclusions de plantes s'étant développées normalement avec un minimum nitrique assuré. Nous avons pu ainsi comparer l'activité protéosynthétique de *Dactylis Glomerata* L. à égalité de nutrition azotée minérale, quand la totalité de l'azote est apportée sous forme nitrique et

quand l'azote ammoniacal intervient à un degré plus ou moins important dans la nutrition du végétal. Dans ce dernier cas, en outre, les modifications du métabolisme azoté induites par la présence d'ions $NH_4^+$ dans le milieu, ont été étudiées pour différentes concentrations du milieu de culture en ions $NO_3^-$, c'est-à-dire pour une nutrition nitrique insuffisante, optimale ou excessive.




Graphique 1. — Azote organique synthétisé en fonction de la concentration et de la forme d'azote fourni.

Le semis de *Dactylis Glomerata* L. (var. précoce 5 de Montpellier), a été effectué à raison de 2 g de graines par pot de culture et la récolte a été effectuée sept semaines après la levée. Les parties aériennes coupées à 1 cm environ au-dessus du collet pour permettre une repousse, ont été séchées et les formes d'azote ont été déterminées selon une méthode exposée dans un Mémoire antérieur [1].

Sur le graphique 1, nous avons représenté la synthèse d'azote organique par pot de culture pendant la durée de l'essai en fonction de la concentration en azote total des solutions nutritives pour chacune des séries expérimentales.

Ce graphique fait apparaître une protéosynthèse plus importante en milieu ammoniaco-nitrique qu'en milieu nitrique, essentiellement dans les zones de concentrations élevées en nitrates. Nous avons déjà été amenés

à signaler ([2]) que le potentiel de réduction des nitrates par la plante est limité et que pour des concentrations élevées en ions $NO_3^-$ du milieu de culture, la plante accumule dans ses tissus des ions nitriques non utilisés. Par contre, en milieu ammoniaco-nitrique, l'analyse du matériel végétal ne nous a jamais permis de déceler des quantités appréciables d'ions $NH_4^+$ même dans la série 3 de notre essai, la plus riche en ammonium. Les ions ammoniacaux absorbés seraient donc aussitôt transformés en azote organique soluble puis insoluble, ce qui justifie la protéosynthèse plus importante. De plus, nous tenons à souligner qu'en présence d'ions $NH_4^+$ dans le milieu, on observe une diminution sensible de l'accumulation des ions nitriques dans la plante, pour une même concentration en nitrates du milieu de culture (tableau I).

TABLEAU I.

*Teneur en nitrates des parties aériennes de* Dactylis Glomerata *L.* *en pour-cent de matière sèche.*

| Azote ammoniacal (m. e. par litre de solution nutritive). | Azote nitrique (m. e. par litre de solution nutritive). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 2. | 4. | 6. | 8. | 10. |
| 0............. | 0,26 | 0,95 | 1,66 | 2,00 | 2,01 |
| 2............. | 0,38 | 0,99 | 1,43 | 1,79 | 1,89 |
| 4............. | 0,23 | 0,85 | 1,33 | 1,58 | 1,72 |

Nous ne pouvions attribuer ce résultat à une seule action des ions ammonium. En effet, la diminution de la proportion relative des anions $NO_3^-$ dans la somme anionique de la solution nutritive, induite par la présence des ions $Cl^-$, complémentaires des cations $NH_4^+$, pouvait contribuer en partie à une diminution de l'absorption des ions nitriques. Des essais complémentaires nous ont permis de préciser que, si la présence d'ions $Cl^-$ dans le milieu détermine une diminution sensible de l'absorption d'ions $NO_3^-$ pour les concentrations en cet élément, inférieures à 6 m. e./l, cette action n'est plus sensible aux fortes concentrations, pour lesquelles on peut retenir une action spécifique des ions $NH_4^+$.

Avec la meilleure utilisation de l'azote ammoniacal, cette dernière observation pourrait contribuer à expliquer en partie l'action stimulante, que nous avons signalée par ailleurs, de la substitution d'azote ammoniacal à une partie d'azote nitrique, surtout quand celui-ci a attteint, dans le milieu, une concentration déterminant une action dépressive sur la croissance.

(*) Séance du 4 mars 1963.
([1]) D. BLANC, *Ann. Physiol. vég.*, 1959, p. 165-180.
([2]) D. BLANC, *C. R. Acad. Agric.*, 1961, p. 912-917.

*(Station d'Agronomie et de Physiologie végétale, Antibes, Alpes-Maritimes.)*

PROTISTOLOGIE. — *La caryocinèse des Amibes du genre* Acanthamœba (*Famille des* Hartmannellidæ). Note (*) de M. **Marc Pussard**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le genre *Acanthamœba* est facilement identifiable d'après la morphologie caractéristique de son kyste dont la paroi est formée de deux membranes distinctes, coalescentes au niveau des ostioles (pores de sortie, obturés par un clapet). Pourtant la division nucléaire de ces Amibes est peu connue et les observations qui s'y rapportent sont contradictoires.

D'une terre limoneuse de grande culture nous avons pu isoler un clone d'une *Acanthamœba* dont nous avons étudié la caryocinèse sur préparations traitées par la réaction de Feulgen, avec contrôle *in vivo* par la microscopie en contraste de phase. Nous ne donnerons ici que l'essentiel des résultats obtenus.

1° Le noyau interphasique, unique, possède un gros nucléole central. La chromatine est trop finement dispersée dans le suc nucléaire pour être visible *in vivo*. La réaction de Feulgen elle-même ne donne de résultats positifs qu'à partir de la prophase. Nous n'avons pu mettre en évidence de centrosome interphasique : nous supposons qu'il est dissimulé par les enclaves endoplasmiques.

2° La prophase commence avec l'apparition de deux asters, aux pôles de la vésicule nucléaire. Ils subsistent jusqu'à la fin de la télophase. Leur comportement pendant la caryocinèse est tout à fait typique. Ils ne participent pas directement à la constitution du fuseau et ne sont reliés par aucune desmose.

3° Dans le suc nucléaire apparaissent des filaments qui prennent peu à peu la forme de grains ovoïdes mesurant entre 0,8 et 1 μ. Leur nombre peut être estimé à une quarantaine. Ils sont très nettement Feulgen-positifs. Ce sont de véritables chromosomes.

4° Le nucléole disparaît brusquement à la prophase et simultanément cessent les courants de cyclose cytoplasmique.

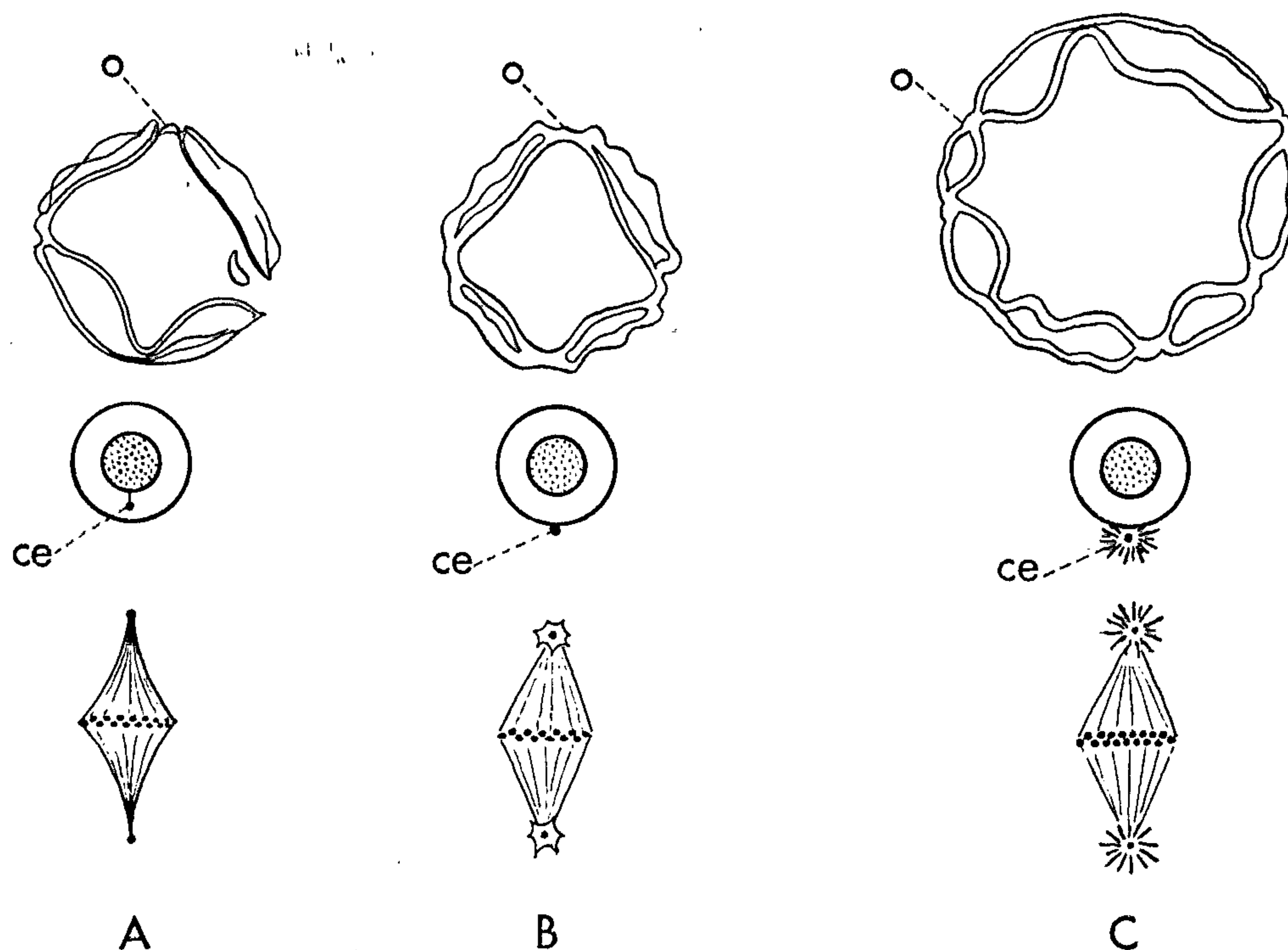
5° La membrane nucléaire s'évanouit soit à la fin de la prophase, soit à la métaphase et il est alors possible de constater l'origine nucléaire du fuseau. Les fibres fusoriales se développent à partir des chromosomes et convergent vers les asters dont elles restent séparées par la membrane nucléaire.

6° Les chromosomes se groupent dans le plan équatorial du noyau où ils forment une plaque métaphasique classique. Les fibres fusoriales viennent en contact avec les asters, après la disparition de la membrane nucléaire : le fuseau est alors biconique aigu.

7° L'anaphase et la télophase n'offrent rien de remarquable si ce n'est l'apparition d'un territoire pulsatile à proximité immédiate de chaque

aster. Tout se passe comme si le centrosome induisait la spécialisation d'une portion de hyaloplasme banal.

8° La cytodiérèse est généralement synchrone de la caryocinèse. Dans les rares cas où il n'en est pas ainsi se forment des individus binucléés de grande taille qui subissent ultérieurement une division cytoplasmique par étirement avant que n'intervienne la caryocinèse suivante : l'état binucléé apparaît dans nos cultures exceptionnel et instable.




Kyste (G × 1 300), noyau interphasique et figure métaphasique d'*A. castellanii* (A), d'*A. terricola* (B) et d'*A.* sp. Commandon et de Fonbrune (C).
ce, centrosome; o, ostiole.

9° Les caractères de la division nucléaire présentent une stabilité qui contraste avec l'extraordinaire polymorphisme de l'Amibe. La caryocinèse fournit donc d'excellents éléments taxonomiques.

Ce schéma mitotique mérite d'être comparé aux observations de M. Volkonsky (1931) (1) sur *Acanthamœba castellanii* (Douglas) et celles de J. Commandon et P. de Fonbrune (2) sur *Acanthamœba* sp. Les espèces étudiées par ces auteurs diffèrent essentiellement par la morphologie et la localisation interphasique du centrosome. M. Volkonsky a décrit un centriole intranucléaire appliqué contre la membrane du noyau quiescent et relié au nucléole par un filament. J. Commandon et P. de Fonbrune ont mis en évidence dans le cytoplasme de leur Amibe une « figure en araignée » qui ressemble à un aster fixé à la membrane nucléaire et persis-

tant à l'interphase. Le comportement de cette figure pendant la mitose ne laisse aucun doute sur sa nature centrosomienne.

L'espèce que nous avons étudiée s'apparente donc à cette dernière *Acanthamœba* [3] en raison de la présence d'un aster, toutefois plus réduit et invisible à l'interphase. Par contre son kyste ressemble davantage à celui d'*Acanthamœba castellanii* comme le précise la figure ci-jointe. C'est pourquoi nous avons jugé utile de distinguer notre espèce sous le nom d'*Acanthamœba terricola* n. sp., que nous comptons décrire plus complètement ailleurs.

A. Arndt (1924) [4] a observé chez *Hartmannella Klitzei* Arndt une caryocinèse proche de celle décrite par J. Commandon et P. de Fonbrune chez *Acanthamœba* sp. A l'exception donc de la mitose à centrosome intranucléaire décrite par Volkonsky, et qui n'a pas été revue depuis, la famille des *Hartmannellidæ* semble caractérisée par une orthomitose dicentrique astrale, très comparable à celle qui prévaut chez les Métazoaires. Elle se rapproche de celles des Thécamœbiens et Héliozoaires qui comportent cependant certains caractères particuliers tels que : persistance de la membrane nucléaire ou constitution aberrante des corps centrosomiens.

(*) Séance du 25 février 1963.
(1) M. VOLKONSKY, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 72, 1931, p. 217-339.
(2) J. COMMANDON et P. DE FONBRUNE, *C. R. Soc. Biol.*, 124, 1937, p. 1299.
(3) Le Docteur Commandon a bien voulu nous céder une culture de cette Amibe.
(4) A. ARNDT, *Arch. Protistenk.*, 49, 1924, p. 1-83.

(*Laboratoire de Zoologie, Institut National Agronomique, 6, rue Claude-Bernard, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Sur la spermatogenèse des Carabes (Col. Car) : modalité et fréquence de la spermiogenèse atypique.* Note (*) de M. **Georges Bouix**, présentée par M. Louis Fage.

Nous décrivons dans cette Note la formation de spermatozoïdes polypyrènes (doubles, quadruples, d'ordre supérieur) dans quinze espèces de Carabes. Le phénomène est général et présente des variations intergénériques et interspécifiques de valeur taxonomique très faible.

Dans une Note précédente [1], nous avions signalé l'existence de spermatozoïdes atypiques polypyrènes chez *Chrysocarabus auronitens* Fab de l'Aveyron. Nous sommes maintenant en mesure de compléter l'étude de ces phénomènes et de les étendre à toute la tribu des *Carabini*.

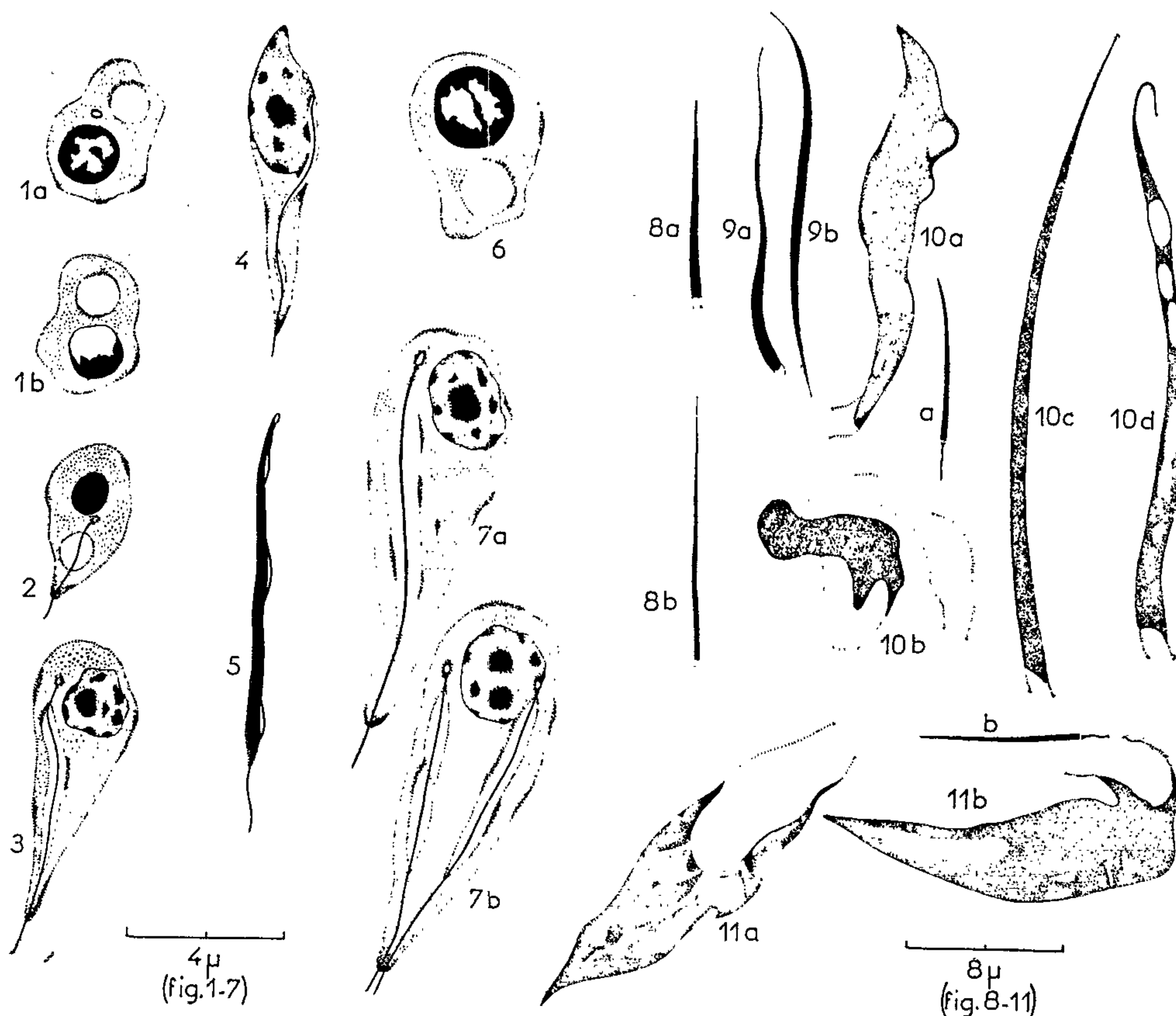
Au cours de la spermiogenèse normale, le noyau de la spermatide passe par trois stades successifs très caractéristiques : un premier où la chromatine se dispose en une croûte périphérique entourant un réseau central irrégulier (*fig.* 1 *a*), puis s'agglomère en une épaisse calotte opposée au « nebenkern » (*fig.* 1 *b*); par condensation intense, le noyau passe ensuite à l'état pycnotique (*fig.* 2); enfin, troisième stade, la chromatine se disloque en granules de tailles variables (l'un d'eux, présent dans toutes les spermatides, est très volumineux) et le noyau entame sa déformation en longueur (*fig.* 3 et 4). Le « nebenkern » [2] évolue synchroniquement mais, tiré en avant par les centrioles qui suivent l'acrosome dans sa migration vers l'extrémité proximale, il se place latéralement au noyau. La tête du spermatozoïde mûr (*fig.* 5) se présente comme un fin filament chromatique de moins de 10 μ de long, bordé par le flagelle qui prend à ce niveau l'aspect d'une membrane ondulante et peut atteindre ensuite 90 μ. De tels spermatozoïdes ont été également décrits chez *Cicindela* [2] et le Crustacé *Balanus perforatus* [3].

L'atypisme est toujours de type polypyrène; les trois cas rencontrés sont envisagés séparément :

1. *Spermiogenèse double ou dipyrène.* — C'est la plus fréquente. Les spermatozoïdes doubles ont la structure des éléments typiques avec une augmentation de taille de tous les constituants (*fig.* 8 *a*). Superposés à ceux-ci, on trouve chez *C. auronitens* des spermies doubles filiformes de longueur deux fois supérieure et de largeur égale aux spermies normales (*fig.* 8 *b*). Ces éléments évoluent de façon normale à partir de spermatides doubles (*fig.* 6) : le noyau passe par les trois stades mentionnés lors de la spermiogenèse typique avec une fidélité remarquable. Cependant, quelques petites différences sont visibles : dans certaines spermatides au troisième

stade, au lieu d'un seul et volumineux granule (*fig.* 7 *a*), on peut voir deux granules plus réduits, égaux à leur correspondant de la lignée eupyrène (*fig.* 7 *b*). La même remarque est valable pour le « nebenkern », les deux allant de pair. Faut-il voir là une origine différente dans chacun des cas ? Des recherches sont en cours pour le confirmer.

2. *Spermiogenèse quadruple ou tétrapyrène.* — Les spermatozoïdes tétrapyrènes, fréquents chez certaines espèces (*Hadrocarabus macrocephalus* Déj., *Chrysotribax hispanus* Fab.) ont encore le plus souvent la structure




*A droite*, en *a* et *b*, deux spermatozoïdes eupyrènes donnant l'ordre de grandeur des éléments atypiques (*cf.* texte pour explications complètes).

des eupyrènes (*fig.* 9 *a*) : on peut évaluer au double de la normale la longueur et la largeur des têtes chromatiques de ces éléments. Toutefois, à ce stade, les troubles de la polyrénie peuvent s'accuser : chez *H. macrocephalus*, en particulier, les deux extrémités de la tête peuvent être très effilées (*fig.* 9 *b*).

3. *Spermiogenèse d'ordre supérieur.* — Nous groupons ici les spermatozoïdes de taille énorme, nettement supérieure à celle des précédents.

Ils sont en nombre important uniquement chez *H. macrocephalus* et les troubles sont très nets : la plupart conservent un certain allongement de la tête qui atteint trois à quatre fois la longueur des spermies normales (30 à 40 μ), l'épaisseur étant variable; la chromatine est inégalement répartie et ils sont le siège d'une intense vacuolisation (*fig.* 10 *c* et 10 *d*). D'autres sont plus courts et épais (*fig.* 10 *a*) et certains sont trapus et fortement pycnotiques (*fig.* 10 *b*). Dans tous les cas, la queue est large et montre, dans des conditions favorables, la multiplicité des flagelles caudaux. Il ne faut accorder aucune fonctionnalité à ces spermatozoïdes qui sont voués à une dégénérescence plus ou moins tardive. Tout anachronique qu'elle se présente, la formation de tels éléments arrive très souvent à terme dans l'espèce considérée, c'est-à-dire *macrocephalus*; ce n'est pas le cas général : chez *C. hispanus*, par exemple, la spermiogenèse se bloque et, mêlées aux spermatozoïdes eupyrènes et dipyrènes mûrs, on rencontre des spermatides géantes à divers degrés de transformation (*fig.* 11 *a* et 11 *b*).

*Fréquence des phénomènes atypiques.* — Un examen minutieux des préparations montre d'importantes différences intergénériques et interspécifiques. Dans une même espèce, nous n'excluons pas certaines variations possibles d'une sous-espèce à l'autre ou d'une région à l'autre, ni même chez certains individus de même race dont les conditions physiologiques ou génétiques peuvent avoir troublé la lignée sexuelle. A propos de *Acanthoscelides obtectus* Say. où les phénomènes sont très voisins, Mulnard ([5]) signale, par exemple, que la chaleur augmente le degré d'atypisme. En général, cependant, la proportion d'éléments atypiques semble, sinon constante, du moins peu variable dans la même sous-espèce (tous nos spécimens sont sacrifiés et étudiés peu après leur capture). Dans l'ordre systématique des quinze espèces déjà étudiées, si l'on attribue, pour la première *Eutelocarabus alysidotus* Ill., le chiffre de base 1 au nombre relatif des éléments atypiques dipyrènes, on obtient par comparaison le tableau de la fréquence de l'atypisme chez les Carabes. Aucune règle générale ne peut se déduire d'un tel tableau dont la valeur cytotaxonomique est infime. On peut remarquer simplement l'abondance relative de spermatozoïdes atypiques dans le genre *Hadrocarabus* Th. (deux espèces étudiées) et, parmi les *Chrysocarabus* Th., la similitude entre *C. lineatus* Déj. et *C. lineatus lateralis* Chevr.; ici encore, des différences très nettes séparent *C. hispanus* Fab. de *C. rutilans* Déj. (les deux appartiennent au sous-genre *Chrysotribax* Reit.) et *C. auronitens* Fab. de *C. punctatoauratus* Germ. (groupées par Breuning en une seule espèce).

Ce type d'atypisme a été déjà décrit avec précision par Mulnard chez la Bruche du Haricot *A. obtectus* (Coléopt. Bruchide). Présent chez tous les Carabes étudiés, nous pensons qu'il est général à toute la famille des *Carabidæ* et fréquent dans l'ordre entier des Coléoptères.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) G. Bouix, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 329.

(2) Nous nous réservons la possibilité d'utiliser plus tard un autre terme que « nebenkern » délaissé aujourd'hui mais commode à employer. Dans un but de comparaison avec les éléments anormaux, seule l'évolution du noyau des spermatides a été suivie avec précision; des recherches sur les éléments cytoplasmiques sont en cours.

(3) R. H. Bowen, *J. Morph.*, 39, 1924, p. 351-414.

(4) P.-P. Grassé et O. Tuzet, *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 1543-1545.

(5) J. Mulnard, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 82, nº 2, 1951, p. 399-445.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CYTOLOGIE. — *Remarques sur l'ultrastructure des flagelles des spermatozoïdes typiques et atypiques de* Pieris brassicæ *L.* Note (*) de Mlle **Louise Zylberberg**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré dans un travail précédent (5) que dans les testicules de *Pieris brassicæ* se développaient simultanément deux lignées de spermatozoïdes. D'une part, il existe la lignée typique et d'autre part une lignée atypique qui aboutit à la formation de spermatozoïdes apyrènes. L'étude au microscope électronique nous a permis de comparer la structure des flagelles dans ces deux lignées.

L'uniformité de la structure fondamentale des flagelles de spermatozoïdes a été montrée par des travaux réalisés tant sur des Vertébrés, par Fawcett (2) sur des Mammifères, par Yasuzumi (1) sur des Oiseaux que sur des Mollusques par Grassé et ses Collaborateurs (3) ou des Insectes par André (1). L'étude d'André a été faite sur le Lépidoptère, *Macroglossum stellatorum*. Or la structure des flagelles de la lignée typique chez la Piéride du chou s'apparente étroitement à celle décrite pour le Macroglosse.

En effet, en plus des deux fibres centrales entourées par la gaine de Gibbons et Grimstone et des neuf fibres doubles périphériques dont la sous-fibre A porte les bras, il existe neuf fibres secondaires. Celles-ci sont situées entre les deux fibres centrales et les doubles fibres périphériques. Elles ont des contours moins marqués et elles sont reliées par les rayons d'Afzelius vers la partie interne à la gaine de Gibbons et Grimstone et vers la périphérie à la sous-fibre A du doublet périphérique. A l'extérieur un troisième anneau ennéanème est constitué de neuf « côtes » qui doublent les neuf paires de fibres périphériques.

Dans la lignée atypique, les flagelles sont dépourvus de ce troisième anneau à quelque niveau que ce soit. Cette constatation a été faite après examen de coupes sériées transversales et longitudinales d'un même cyste de la lignée atypique. Par contre, nous avons observé qu'il existait, le

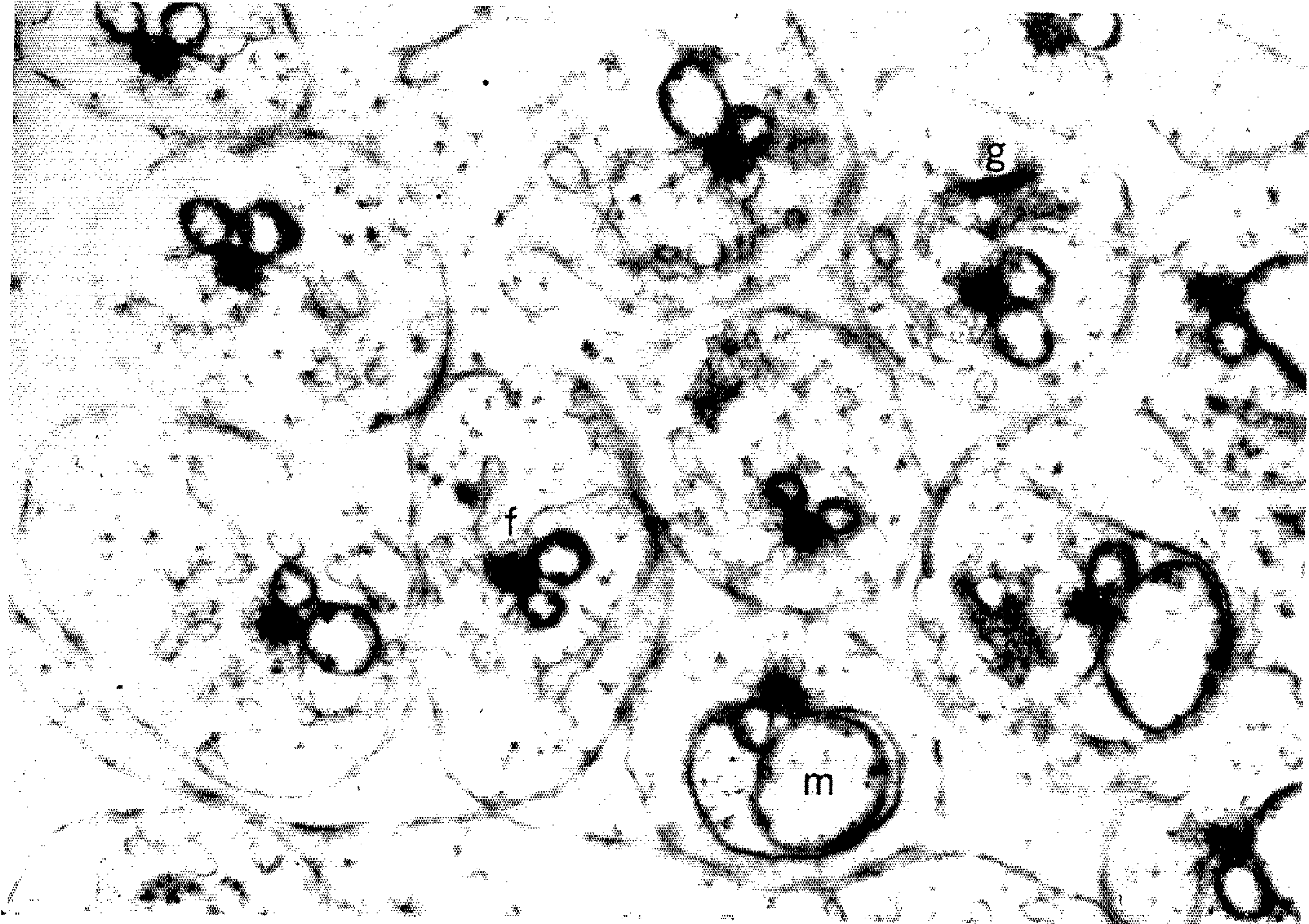
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe transversale d'un cyste de spermatozoïdes de la lignée typique. F, flagelle; G, Golgi; M, reste du chondriome. Palade, méthacrylate (G × 25 500).

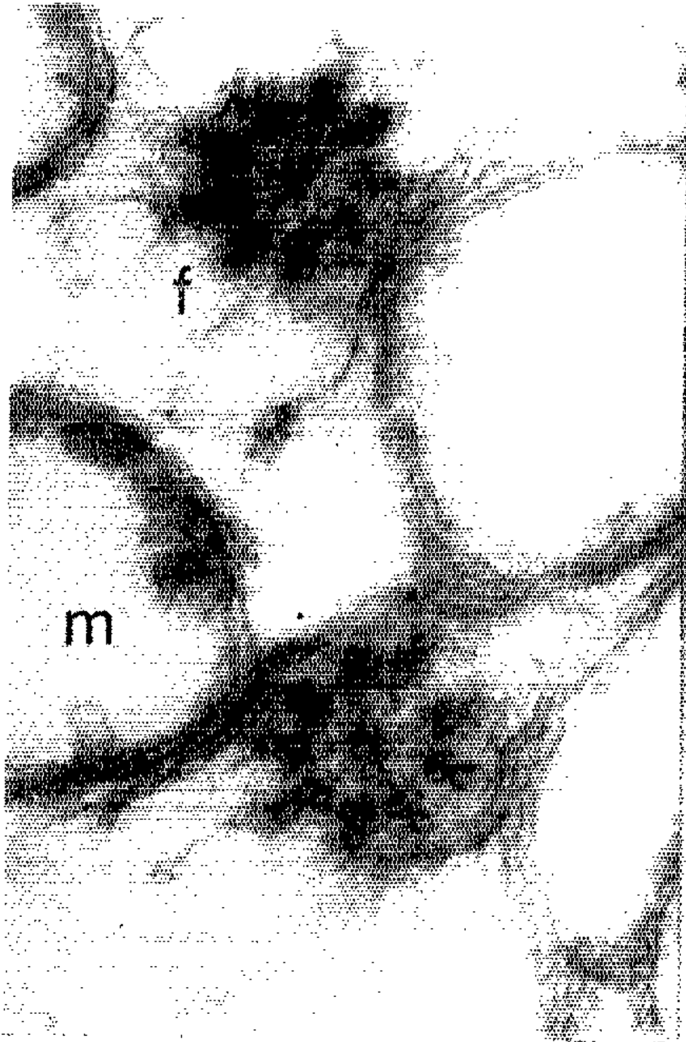
Fig. 2. — Coupe transversale d'un flagelle de spermatozoïde de la lignée typique. Les doublets périphériques sont bien visibles ainsi que les bras de la sous-fibre A. F, flagelle; M, reste du chondriome. Palade, araldite (G × 70 000).

Fig. 3. — Coupe transversale de deux flagelles de spermatozoïdes de la lignée typique. Les deux fibres centrales sont plus visibles sur ce cliché ainsi que les « côtes ». F, flagelle; M, reste du chondriome. Palade, méthacrylate (G × 66 000).

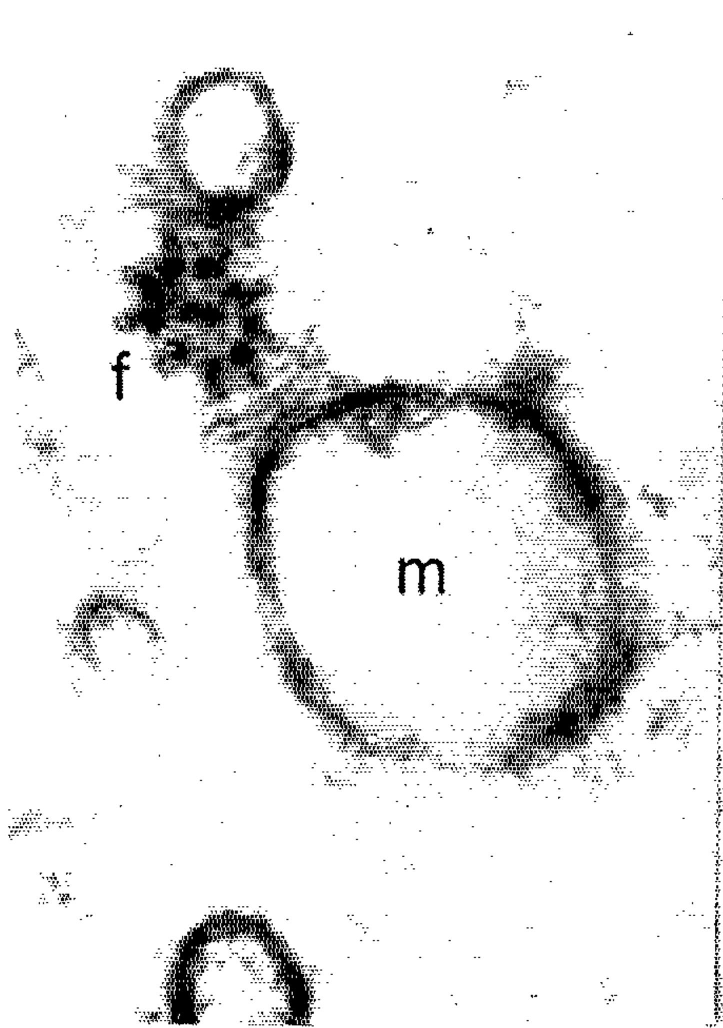
Fig. 4. — Coupe transversale d'un flagelle de la lignée atypique. F, flagelle; M, reste du chondriome. Palade, araldite coloration à l'acétate d'uranyle (G × 60 000).



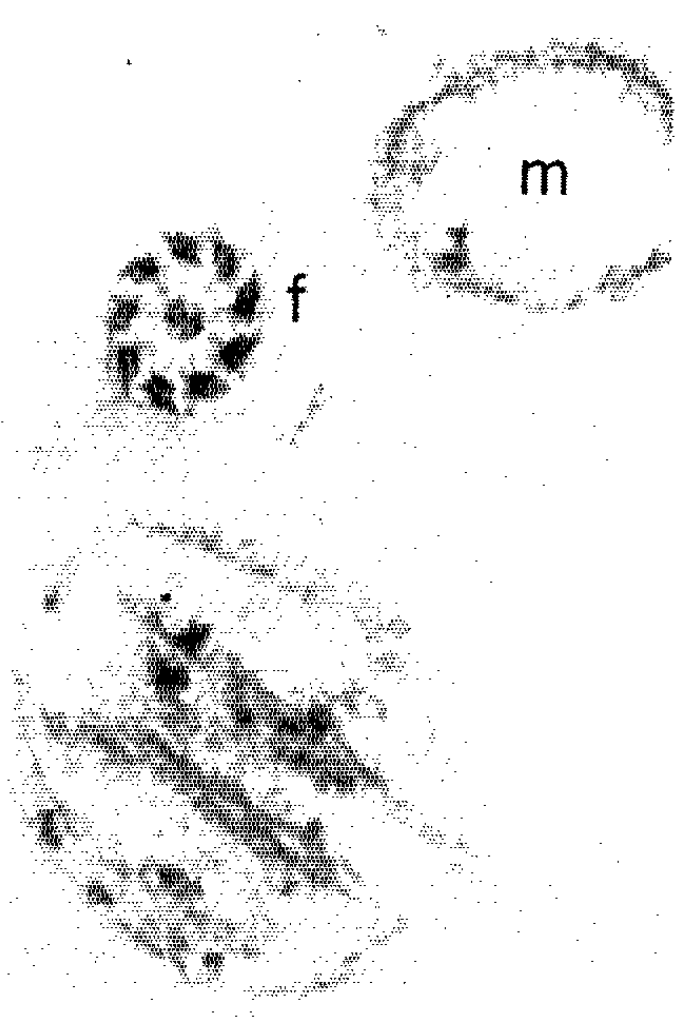

1




2




3




4

plus souvent, un troisième bras qui prend naissance à la partie externe de la cloison entre les deux sous-fibres des doublets périphériques. Ce troisième bras a une direction presque tangentielle au cercle formé par la couronne des doubles fibres périphériques.

La présence de côtes est une caractéristique des flagelles de certains spermatozoïdes. Celles-ci ont été trouvées chez des Mammifères, des Oiseaux, des Mollusques, et des Insectes. Dans le cas présent il y a formation des deux catégories de flagelles dans un même testicule. Ce caractère vient s'ajouter aux différences déjà connues dans l'évolution de ces deux lignées.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) J. André, *J. Ultrastructure Research*, 5, 1961, p. 86-108.

(2) D. W. Fawcett, *Int. Rev. Cytol.*, 7, 1958, p. 195-234.

(3) P. P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, 1956, p. 339-380.

(4) G. Yasuzumi, *J. B. B. C.*, 2, 1956, p. 445-450.

(5) L. Zylberberg, Inédit.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effet altérant de diverses boissons alcoolisées.* Note (*) de MM. **Antoine Baisset** et **Paul Montastruc**, transmise par M. Henri Hermann.

L'alcool éthylique exerce un effet inhibiteur sur la sécrétion antidiurétique, facteur essentiel de la régulation du bilan hydrique. Les auteurs ont recherché chez le Chien les conséquences de l'ingestion de solutions alcoolisées sur la libre consommation d'eau. Des protocoles expérimentaux de différentes modalités ont été suivis.

A. *Ingestion quotidienne d'alcool durant un mois.* — Trois chiens de 14 kg, observés durant trois périodes consécutives de 10 jours, pris d'abord comme témoins, recevaient ensuite obligatoirement par sonde œsophagienne durant 10 jours 300 ml d'alcool à 20°, puis pendant une troisième période de 10 jours la même ration d'alcool avec 10 unités d'extrait de post-hypophyse [3]. Ces trois sujets ont bu quotidiennement en moyenne :

— 88 ml d'eau lorsqu'ils étaient témoins;

— 338 ml d'eau lorsqu'ils recevaient l'alcool;

— 80 ml d'eau lorsque l'hormone antidiurétique était associée à l'alcool.

B. *Ingestion quotidienne d'alcool durant neuf mois.* — Des observations du même ordre que les précédentes ont été prolongées durant neuf mois, de mars à novembre 1961, sur six chiens de 15 kg. D'abord témoins durant le mois de mars 1961, trois d'entre eux ont ensuite reçu la ration quotidienne d'alcool seul (300 ml d'alcool à 20°), les trois autres prenant tous les jours la même quantité d'alcool accompagnée de 10 unités d'extrait post-hypophysaire. Dans ces conditions :

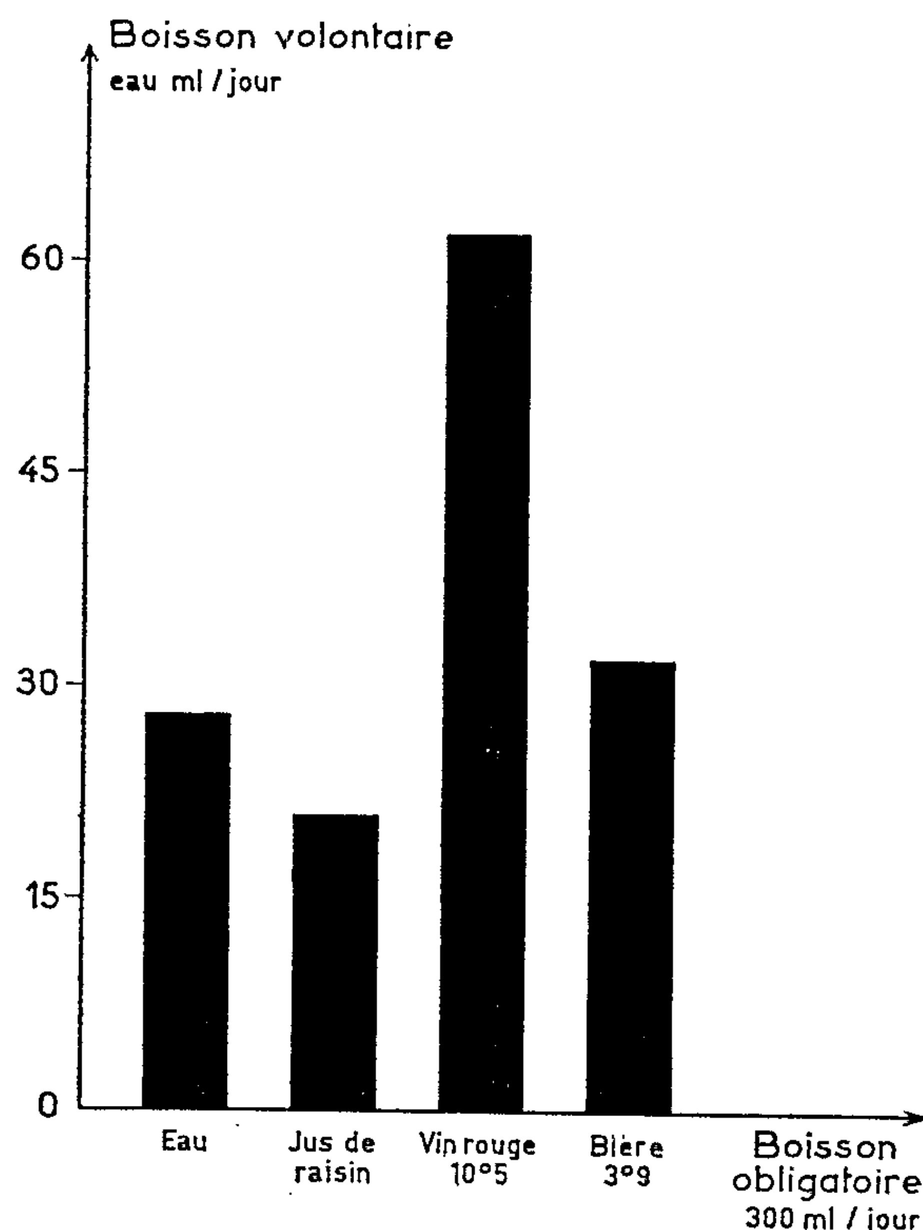
— les animaux ayant reçu l'alcool seul ont bu librement en moyenne 1000 ml d'eau chaque jour; ces animaux ont présenté à la fin de l'expérimentation une nette appétence pour l'alcool;

— les animaux traités par l'alcool et l'extrait de post-hypophyse ont bu en moyenne 230 ml d'eau par jour; à l'opposé des autres sujets, ils n'ont jamais ingéré librement de notables quantités d'alcool.

*C. Ingestion quotidienne de diverses boissons, alcoolisées ou non, durant 10 jours.* — Au cours d'une expérimentation de 40 jours, cinq chiens de 15 kg ont reçu successivement chaque jour durant quatre périodes de 10 jours 300 ml d'eau, puis la même quantité de jus de raisin, de vin rouge à 10°,5 et de bière à 3°,9. En plus de cette boisson obligatoire, les animaux disposaient *ad libitum* d'eau et de nourriture.

Les quantités d'eau prises librement en plus de la ration liquidienne obligatoire varient nettement suivant la nature du breuvage administré. L'administration quotidienne de 300 ml de vin rouge entraîne une prise journalière moyenne volontaire de 62 ml d'eau; l'absorption de 300 ml d'eau, de jus de raisin ou de bière est associée à l'ingestion volontaire de 30 ml d'eau en moyenne. Les écarts de la libre consommation d'eau

démontrent que le vin, comme l'alcool éthylique, crée un besoin supplémentaire d'eau et que, par conséquent, l'ingestion de boissons alcoolisées est un mauvais moyen d'apaiser la soif. Par contre, le besoin de liquide, de 28 ml lorsque l'animal reçoit obligatoirement de l'eau pour boisson, n'est pas accru par la consommation de bière ou surtout de jus de raisin; l'animal consomme effectivement 21 ml d'eau après avoir reçu du jus de




Volumes d'eau quotidiens librement ingérés, en moyenne, par trois chiens recevant chaque jour successivement, par périodes de 10 jours 300 ml d'eau, de jus de raisin, de bière et de vin.

raisin, 32 ml lorsqu'il reçoit de la bière. Il résulte de cette étude que le vin et les boissons alcoolisées accroissent la soif en fonction de leur teneur en alcool.

*En conclusion*, les auteurs ont observé chez le Chien que l'administration de boissons alcoolisées accroît le besoin d'eau; cet effet peut être prévenu ou très fortement amendé par l'hormone antidiurétique.

(*) Séance du 11 mars 1963.
(1) A. Baïsset et P. Montastruc, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 5, 1962, p. 945.
(2) A. Baïsset et P. Montastruc, *Annales d'Endocrinologie*, 23, n° 4, 1962, p. 425-429.
(3) Post-hypophyse Choay.

(*Laboratoires de Physiologie, Physiologie appliquée et Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Toulouse.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Le rythme comme élément spécifique des signaux sonores d'appel sexuel des Grillons (Orthoptères Ensifères).* Note (*) de M^lle **Yveline Leroy**, présentée par M. Louis Fage.

Parmi les nombreux facteurs qui définissent les signaux sonores des Gryllides, les uns, d'ordre physique, sont inhérents à la nature même du son (fréquence, intensité), les autres, d'ordre biologique, correspondent essentiellement à la répartition des émissions sonores dans le temps. Seuls les différentes modalités du rythme, qui confèrent aux émissions l'essentiel de leur originalité spécifique, sont étudiées ici.

Les résultats de l'analyse des signaux sonores d'appel sexuel d'une vingtaine d'espèces ou souches de Grillons de provenances géographiques très diverses, sont consignés dans le tableau ci-dessous, dont les grandes divisions sont fondées sur le caractère de continuité ou de discontinuité des émissions et sur l'homogénéité ou la complexité rythmique des motifs. Les signaux sonores sont également caractérisés, du point de vue rythme, par la durée des unités sonores, phonatomes ou motifs, et leur cadence respective.

Il est important de préciser la température à laquelle les enregistrements sont effectués, le facteur thermique n'étant pas sans modifier certains caractères des signaux sonores, les cadences en particulier. Pour les données présentes, les enregistrements ont été réalisés au laboratoire, à une température constante de $25 \pm 1^{\circ}C$.

1. Émission constituée d'une succession presque continue de phonatomes.

Exemple : *Gryllus integer* Scud., souche originaire du Tennesee (U.S.A.).

Le chant d'appel de ce Grillon est une succession de phonatomes (unités sonores) dans laquelle les brèves interruptions sont trop espacées et trop irrégulières pour qu'il soit possible de distinguer des motifs caractéristiques. Les phonatomes, émis à la cadence de 2 500 par minute, durent chacun 1 à 1,4/100^e de seconde. *Gryllulus nipponensis* Shiraki, émet un chant d'appel du même type, ainsi qu'*Acheta rubens* Scud. étudié par Alexander (1957) (1).

2. Émission discontinue composée de motifs réguliers. — On distingue deux cas selon la durée et le nombre des phonatomes entrant dans la composition du motif spécifique.

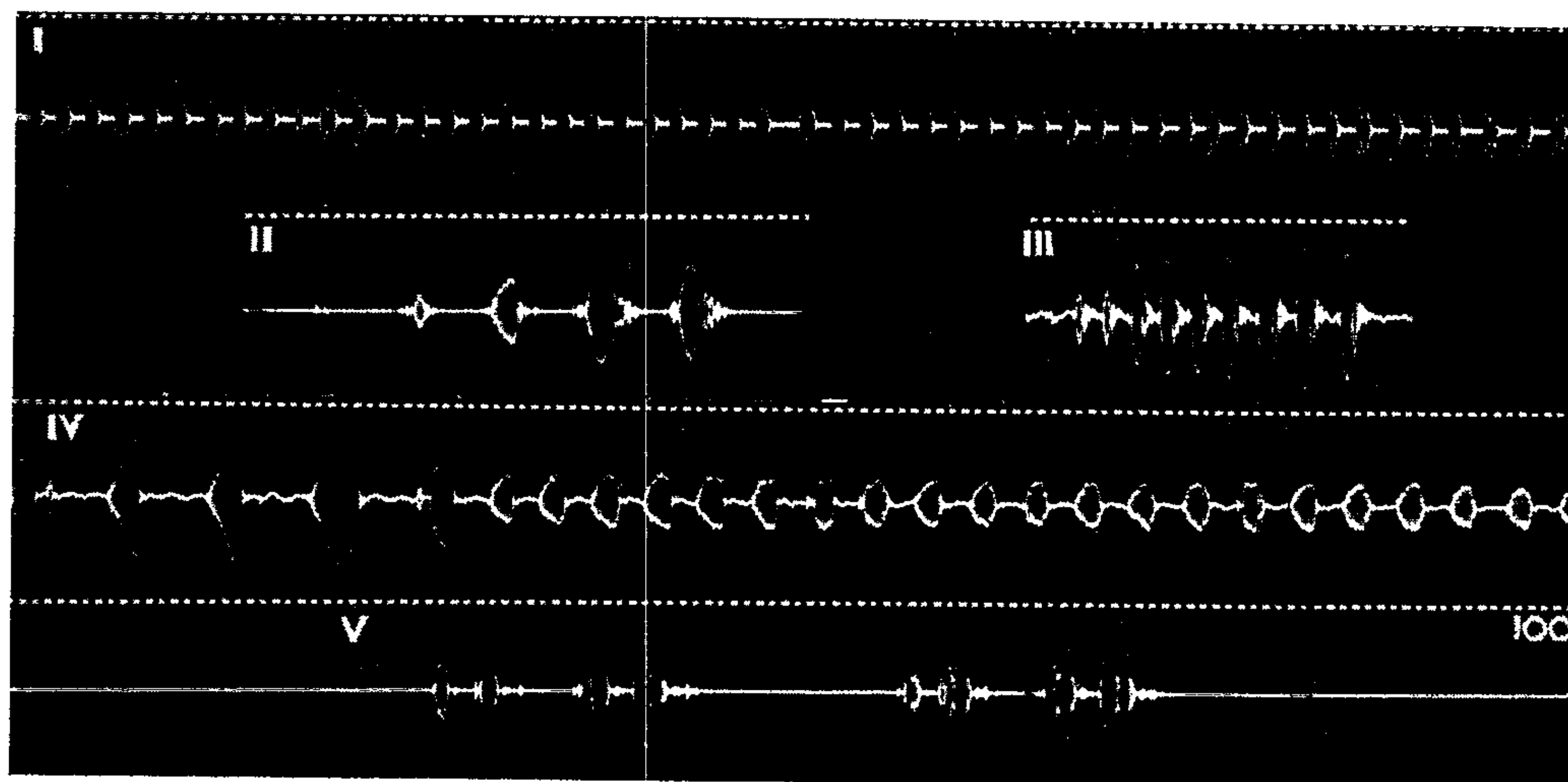
A. *Phonatomes longs* (supérieurs à 2/100^e de seconde) groupés par 2, 3, 4, 5 ou 6,

Exemple : *Gryllus bermudensis* Caud. originaire d'Hamilton (îles Bermudes).

Les motifs durent 0,1 à 0,35 s; ils sont émis à raison d'une soixantaine par minute. Ils se composent de 3 à 5 phonatomes de 3/100^e de seconde.

Il est fréquent que les premiers phonatomes des motifs soient plus courts et moins intenses que les autres.

A cette catégorie appartiennent : *G. argentinus* Sauss. (motif de 2 ou 3 phonatomes); *G. bimaculatus* de Geer (3 ou 4, pour toutes les souches testées : Indochine, Maroc, Côte d'Ivoire, Madagascar); *G. campestris* L. de France (3-4); *G. capitatus* Sauss. du Pérou (3-4); *G. peruviensis* Sauss. (4 à 6) (2); deux souches de Grillons brésiliens : l'un des monts Itatiaia (2-3), l'autre des environs de São Paolo (5 à 7); *A. domestica* L. (2-3); enfin certaines espèces américaines décrites par Alexander : *A. firma* Scud. (4); *A. vernalis* Blatchley (5); *A. fultoni* Alexander [(6), (7)] et *A. pennsylvanica* Burm. (3-4) (8).




Oscillogrammes cathodiques des motifs caractéristiques des signaux sonores d'appel sexuel de : *Gryllus integer* Scud. (I), *Gryllus bermudensis* Caud. (II), *Gryllus maurus* Afz. et Br. (III), *Gryllus mitratus* Burm. (IV), *Scapsipedus marginatus* Afz. (V).
Vitesse du film : 16 cm/s; référence : 100 Hz.

Dans le premier cas (I), l'émission de phonatomes est continue; dans les suivants, les émissions discontinues sont composées de motifs simples (II) et (III) ou complexes (IV) et (V).

B. *Phonatomes brefs* (inférieurs à 2/100e de seconde) en groupes de 6 à 14 par motif.

Exemple : *Gryllus maurus* Afz. et Br., souche africaine d'Adiopodoumé (Côte d'Ivoire).

Les phonatomes durent 0,5 à 1,6/100e de seconde. Les motifs, composés de 10 à 14 phonatomes, durent 0,3 à 0,4 s; et se succèdent à la cadence de 50 à 70 par minute.

Le chant d'appel sexuel de *G. desertus* Pall. s'apparente à ce type, ainsi que diverses souches de *G. assimilis* Fabr. (Jamaïque, du Brésil, Riberão Preto) et *G. mexicanus* Sauss, de Floride (U. S. A.).

3. Émission discontinue de motifs composés de deux cellules rythmiques différentes. — Deux conformations rythmiques ont été observées.

A. *Cas des* Teleogryllus *Chopard* (3).

Exemple : *Gryllus mitratus* Burm. originaire du Japon.

Ici le motif débute par une cellule rythmique composée de 5 à 14 longs phonatomes intenses et espacés, suivis de séries de phonatomes plus brefs et plus resserés.

Les signaux sonores d'appel sexuel de *G. commodus* Walker d'Australie du Sud et *G. oceanicus* Le Guillou de Tahiti, sont constitués de motifs où se succèdent deux cellules rythmiques différentes (4).

B. *Cas de* Scapsipedus marginatus *Afz.* — Ce Grillon, d'origine africaine (Adiopodoumé, Côte d'Ivoire), émet lors de l'appel sexuel, des motifs constitués de la manière suivante : deux phonatomes brefs, deux longs plus intenses, un intervalle, deux brefs, deux longs plus intenses. Il arrive parfois qu'une partie du motif manque, rompant ainsi la régularité du rythme de l'émission.

Ces quelques données montrent que la diversité des émissions sonores dépend des variations de plusieurs rapports de durées, aboutissant à des rythmes spécifiques qu'on peut regrouper en familles rythmiques, dont la connaissance apporte quelques éclaircissements à la difficile systématique des Gryllides.

Ce travail est une contribution à l'analyse des signaux sonores des Gryllides, dont l'inventaire, encore succinct, se limite actuellement aux espèces d'Amérique du Nord (Allard, 1959; Fulton, 1932; Alexander, 1957, 1960; Alexander et Thomas, 1959; Walker, 1962) [(5) à (10)].

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) R. D. Alexander, *Ann. Ent. Soc. America*, 50, n° 6, 1957, p. 584.

(2) Y. Leroy, *Bull. biol. Fr. et Belg.* (sous presse).

(3) L. Chopard, *Revista Espan. de Entom.*, 37, 1961, p. 267.

(4) Y. Leroy, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 268.

(5) H. A. Allard, *Ann. rep. Smithsonian inst.*, 1928, p. 563.

(6) B. B. Fulton, *J. Elisha Mitchell Sc.*, 47, n° 1, 1932, p. 55.

(7) R. D. Alexander, *Ohio Jour. Sci.*, 57, n° 3, 1957, p. 153.

(8) R. D. Alexander, *Amer. Inst. Biol. Sc.*, 7, 1960, p. 38.

(9) R. D. Alexander et E. S. Thomas, *Ann. Ent. Soc. America*, 52, n° 3, 1959, p. 591.

(10) T. J. Walker, *Ann. Ent. Soc. America*, 55, n° 3, 1962, p. 303.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Paris et Laboratoire de Physiologie acoustique, Jouy-en-Josas.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des cellules corticotropes de l'hypophyse.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **Jean Klastersky**, présentée par M. Robert Courrier.

Les cellules corticotropes dont les granulations manifestent les mêmes affinités tinctoriales que les cellules à prolactine présentent en microscopie électronique des caractères nettement distinctifs : en particulier, leurs granulations n'excèdent pas 150 mμ et leur réticulum interne offre une structure vacuolaire.

L'identité des cellules hypophysaires sécrétant la corticotrophine demeure encore controversée. L'élaboration de cette hormone a été attribuée par les uns aux cellules β, par les autres aux cellules α. Ni l'une, ni l'autre de ces théories ne résiste cependant à la critique. Des faits expérimentaux récents semblent bien démontrer que l'activité corticotrope de l'hypophyse est exercée par une forme distincte d'éléments cellulaires qui correspond apparemment à une troisième catégorie de soi-disant cellules acidophiles, c'est-à-dire d'éléments à granulations séreuses. Chez le Chat, en effet, on constate que sous l'action de l'amphénone, drogue qui stimule la sécrétion de corticotrophine, des cellules apparemment chromophobes, mais en réalité, bourrées de fines granulations acidophiles s'hypertrophient de manière massive (1). De même chez l'Homme, la surrénalectomie s'accompagne d'une hyperplasie d'éléments qui, à première vue, correspondent aux cellules chromophobes classiques mais qui, en réalité, contiennent également un semis de fines granulations acidophiles; de plus, ces mêmes éléments involuent sous l'effet des corticoïdes (2).

Toutefois, en microscopie optique, ces éléments prêtent aisément à confusion, soit avec des cellules α, soit avec des cellules à prolactine, soit avec des cellules indifférenciées. C'est pourquoi, nous avons tenté d'en préciser les caractères distinctifs par la microscopie électronique. Nous nous sommes adressés au Rat soumis à une stimulation de son activité corticotrope.

*Matériel et méthodes.* — Des lots de rats mâles adultes soit normaux, soit préalablement éthyroïdés ont été soumis, les uns à des agressions répétées, les autres à l'action de la métopirone, corticostatique surrénalien qui a la propriété de stimuler fortement la sécrétion de corticotrophine. Pendant une semaine, les animaux soumis aux agressions ont été successivement exposés à un séjour à l'étuve à 40° pendant 45 mn répété à deux reprises, à un séjour à la glacière à 5° pendant 4 h, à trois injections successives d'adrénaline à raison de 25 μg par injection. Les animaux thyroïdectomisés ont été soumis à ces traitements un mois après l'ablation de la thyroïde. La métopirone a été administrée pendant 7 jours à raison de 50 mg par jour. Au moment du sacrifice, nous avons constaté que les agressions telles que nous les avons pratiquées avaient provoqué une fonte massive du thymus. Une moitié de l'hypophyse a été fixée au mélange

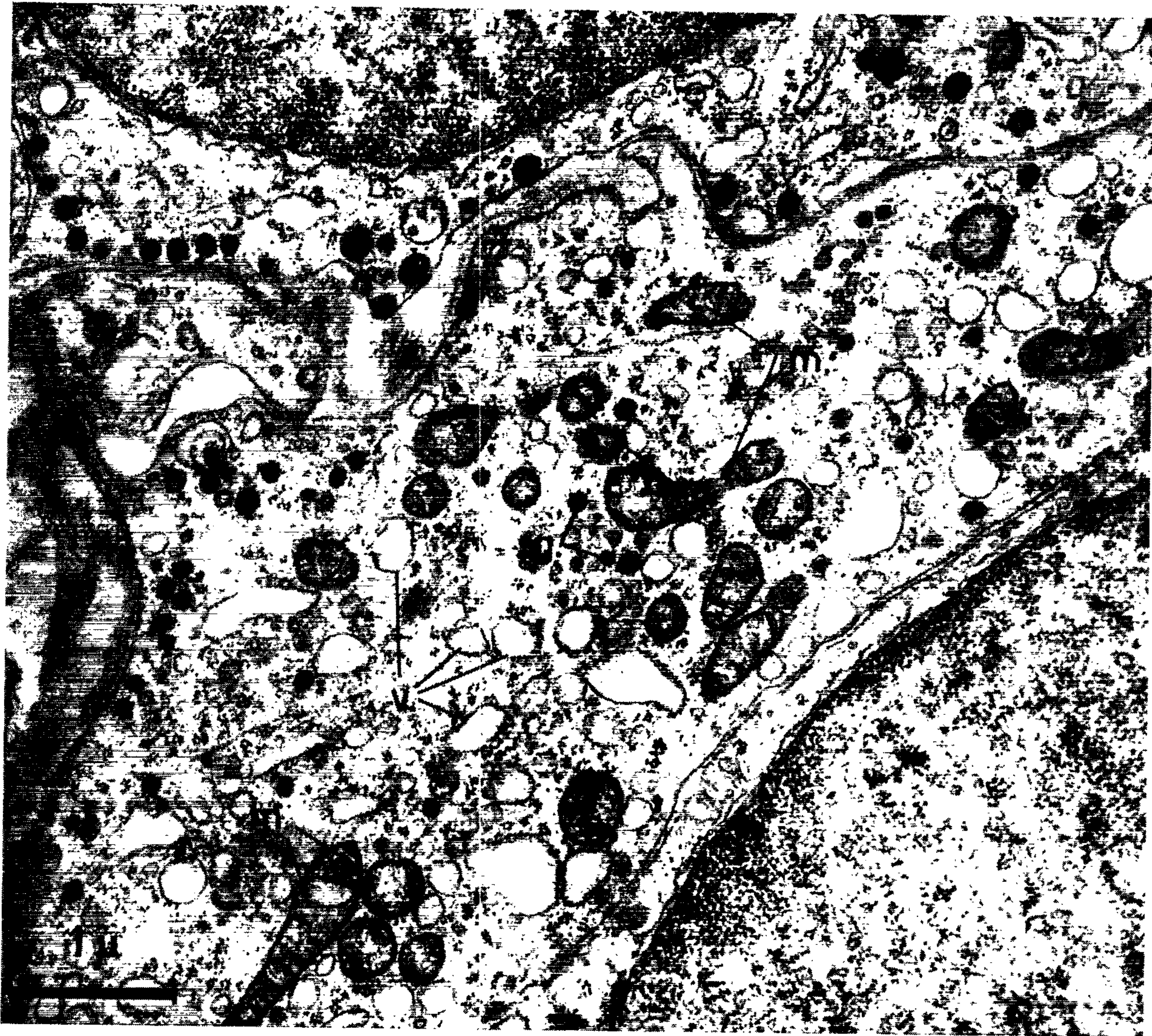
de Bouin-Hollande sublimé pour l'étude en microscopie optique, l'autre, à l'acide osmique tamponné. Les coupes destinées à la microscopie optique ont été colorées par la technique tétrachrome au bleu d'alizarine acide. Le matériel fixé à l'acide osmique, a été inclus au méthacrylate et débité au microtome Porter-Blum. Les coupes ont été colorées à l'acétate d'uranyle et recouvertes sur leurs deux faces d'un film de carbone. Elles ont été examinées au microscope Siemens Elmiskop I et les grossissements directs ont varié de × 2 500 à × 7 300.

*Résultats.* — Au microscope optique, les hypophyses des rats normaux soumis aux agressions montrent, par rapport aux témoins, une profusion d'éléments qui semblent à première vue, des cellules chromophobes hypertrophiées. Ces éléments contiennent cependant à leur périphérie un liséré de fines granulations érythrosinophiles. L'hypophyse des rats thyroïdectomisés soumis au même traitement offre une image plus démonstrative encore. En effet, ces hypophyses ne contiennent apparemment plus de cellules $\alpha$ et l'on y distingue de nombreuses cellules de thyroïdectomie à divers stades de la vacuolisation. Or, entre ces cellules siègent à nouveau en grande abondance, les mêmes éléments à fines granulations érythrosinophiles périphériques que nous observons chez les rats normaux soumis aux agressions. Leur hypertrophie est moins accusée chez les animaux traités à la métopirone, mais elle est toutefois très nette. Nous convenons cependant volontiers qu'en microscopie optique, ces éléments se distinguent malaisément des cellules à prolactine, car leurs granulations se colorent de même manière par l'érythrosine.

Au microscope électronique, par contre, elles présentent des caractères distinctifs indubitables. Par suite de leur hypertrophie, nous avons retrouvé aisément ces cellules. Leurs granulations beaucoup plus denses aux électrons que celles des cellules $\beta$ sont de très petite taille, leur diamètre n'excède guère 150 m$\mu$. Elles sont souvent clairsemées et forment fréquemment un liséré discontinu le long de la membrane plasmatique, ces granulations apparaissent généralement enveloppées d'une membrane. Comme les autres formes séreuses, ces cellules possèdent des mitochondries dont les crêtes sont plus espacées que celles des éléments mucoprotidiques. Leur réticulum endoplasmique est bien distinct de celui

### Explication de la planche.

Hypophyse d'un rat soumis à des agressions chroniques. Trois cellules corticotropes au voisinage d'un sinusoïde dont on aperçoit une extension de l'espace périsinusoïdal séparant la cellule supérieure de la médiane (G × 27 900). A remarquer les grains très denses dont le diamètre n'excède guère 140 m$\mu$. Certains d'entre eux se forment dans la zone golgienne qui n'a été que tangentiellement entamée (g). Le réticulum interne se présente sous l'aspect de vacuoles (v) partiellement bordées de ribosomes et il existe, en outre, dans le cytoplasme de nombreux ribosomes libres souvent disposés en rosettes. Les mitochondries (m) ont des crêtes espacées.


m
v
1 μ

des cellules α ou des cellules à prolactine. Il se présente sous l'aspect de vacuoles irrégulières qui, à l'encontre de celles qui caractérisent les cellules β, sont tapissées extérieurement de ribosomes et apparaissent vides. On retrouve, en outre, un semis de ribosomes libres qui s'assemblent souvent en rosettes. L'appareil de Golgi très développé montre fréquemment une élaboration de grains dans ses vacuoles.

*En résumé*, cet aspect diffère quelque peu de celui que Farquhar [3] a attribué aux cellules corticotropes. Pour cet auteur, en effet, les cellules corticotropes ne contiennent pas de granulations et sont très pauvres en organites; de plus, elles s'assemblent en follicules autour de petits conduits. Nous estimons toutefois que les éléments que nous avons identifiés correspondent beaucoup plus étroitement à des cellules susceptibles d'élaborer un matériel protidique tel que la corticotrophine. Leur activation chez le Rat soumis aux agressions ou à l'influence de la métopirone confirme apparemment leur nature corticotrope.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. Racadot et M. Herlant, *Ann. Endocrinol.*, 21, 1960, p. 828.

(2) M. Herlant, *Actual. Endocrinol.*, 3e série, 1962, p. 5.

(3) M. G. Farquhar, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 291.

(*Laboratoire d'Histologie, Université libre de Bruxelles.*)

pour la microfaune. En effet les différences numériques observées, dans les comptages, entre les principaux groupes ne peuvent donner une idée suffisamment exacte des interactions et des compétitions en jeu à l'intérieur de la biocénose. Les animaux en présence sont de taille trop disproportionnée, pour qu'un simple recensement puisse exprimer de façon satisfaisante, la part qui revient à chacun dans la composition de cette biocénose et la structure de son équilibre. Mais, en revanche, *le biovolume de chaque groupe ou espèce rendra effectivement compte de son importance, à la fois en tant que volume de matière vivante consommatrice et volume de denrée consommable.* Car il est bien entendu que la masse alimentaire est issue de l'activité ou de la mort de tous les représentants de la faune d'une part, et d'autre part est augmentée à chaque marée de débris végétaux ou animaux allochtones.

*Composition de la biocénose en* 16 dm³ *de sable à Wimereux.*

| | Nombre d'individus. | %. | Biovolumes. (mm³). | %. |
|---|---|---|---|---|
| Turbellariés | 1 733 | 5 | 15,284 | 2,1 |
| Nématodes | 13 110 | 40 | 54,547 | 7,6 |
| Gastrotriches | 11 | – | 0,104 | – |
| Archiannélides | 1 750 | 5 | 14,784 | 2 |
| Annélides Polychètes | 4 | – | 398,000 | 56 |
| Tardigrades | 68 | – | 0,217 | – |
| Acariens | 11 | – | 0,035 | – |
| Copépodes Harpacticides : | | | | |
| *Nauplii* | 5 472 | 49 | 0,537 | 4,8 |
| *Adultes* | 10 499 | | 33,279 | |
| Isopodes | 1 | – | 6,737 | 1 |
| Amphipodes | 44 | – | 188,980 | 26 |
| TOTAL Microfaune | 32 454 | 99 | 118,787 | 16,5 |
| TOTAL Macrofaune | 49 | 1 | 593,717 | 83 |

Pour illustrer ces faits, nous prendrons comme exemple une station de Wimereux (Pas-de-Calais), de mode océanique, prospectée au niveau de la Zone « *Bathyporeia-Haustorius* ». Les recensements ont permis de dresser le tableau qui montre la disproportion numérique des différents groupes et le pourcentage de chacun d'eux par rapport au nombre total d'individus. Le calcul des biovolumes correspondants fait apparaître l'importance réelle de chaque groupe en tant que participant dynamique à la biocénose. Le schéma qui accompagne le tableau a été établi d'après ces mêmes données biovolumétriques. Au centre sont représentés les matières et débris organiques entrant pour 0,49 % dans la composition du sédiment (0,49 g de cendres de matière organique pour 100 g de sable sec déssalé et décarbonaté, calcul par calcination, soit 102 g pour 16 dm³ de sable), et qui, avec les Bactéries, les êtres unicellulaires et les Diatomées forment un stock de denrées consommables par la majorité de la faune en présence.

BACTÉRIOLOGIE. — *Subordination de la croissance de* Escherichia coli *à l'Heure*. Note (*) de M^lle **Eudoxie Bachrach** et M. **Noël Guillot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'exactitude du cycle expérimental de croissance de la bactérie *Escherichia coli*, rythmé à 24 h par réensemencement journalier à heure fixe, est mise en défaut par l'expression d'un impératif « extra-expérimental » qui oblige la bactérie à suspendre ou arrêter sa croissance à l'heure de son réensemencement habituel.

La première description d'un phénomène provoqué par une stimulation périodique extérieure et reproduit ensuite à un moment prévisible en l'absence de cette stimulation remonte à 1903 (1). Depuis, un grand nombre de phénomènes du même ordre sont décrits, même chez les unicellulaires (2).

Si plusieurs hypothèses sont émises sur l'origine et la nature du phénomène, leur vérification expérimentale est rendue malaisée par la complexité des organismes étudiés. Les microbes présentent au contraire de nombreux avantages pour l'expérimentation biologique et permettent de trouver la solution à de nombreux problèmes. La recherche à l'échelle microbienne d'un phénomène aisément analysable et dont le rythme coïncide avec un événement périodique commode apparaît ainsi naturelle. Deux exposés récents [(3), (4)], démontrent l'existence d'un rythme précis de la croissance de *Candida albicans* et *Escherichia coli*. L'origine même de ce rythme est inconnue et le réensemencement journalier du microbe pendant quelques mois n'est pas la cause déterminante d'un cycle de croissance limité à 24 h. Cette propriété est sans doute inscrite dans le patrimoine bactérien depuis des temps fort lointains. Néanmoins, la reproduction journalière, à la même heure, d'un arrêt brusque de la croissance des microbes prélevés dans une culture et introduits dans un milieu neuf, de température nécessairement un peu différente, représente un « changement périodique » associé à un « événement cosmique » réduit dans ce cas au seul moment du réensemencement. L'expérience démontre que cette association est suffisante pour déterminer la subordination de la croissance microbienne au déroulement du temps et contraindre la culture à respecter une pause à l'heure du réensemencement journalier ou d'y arrêter sa croissance.

*Matériel et technique.* — La culture de *E. coli* provient de la souche A 223 des collections de l'Institut Pasteur; elle est entretenue par réensemencement journalier à heure fixe depuis le 15 juillet 1961. Le tube à essais contenant les 5 ml de culture est disposé dans l'étuve à 37°,5 en position inclinée sur le portoir d'un agitateur, dans le sens du va-et-vient. Une technique simple permet de suivre le déroulement de la croissance d'une même culture et de renseigner avec précision sur ses caractéristiques; elle met en évidence les irrégularités éventuelles dans la succession des

à vitesse constante et portant chacune un aimant. La rotation de ce dernier entraîne celle du petit barreau disposé dans la fiole en expérience. Les milieux sont ensemencés quelques heures après stabilisation de leur température dans le thermostat et la progression des cultures est suivie par opacimétrie au photomètre « Meunier ». Les mesures de cet appareil sont stables et reproductibles; avec la cuve de 0,5 cm d'épaisseur utilisée, chaque division de l'appareil correspond à une richesse vraie de $2.10^6$ bactéries par millilitre de suspension. La relation entre la richesse en bactéries d'une suspension et son opacité est pratiquement linéaire jusqu'à 200 divisions. Pour effectuer les mesures, un peu de liquide est prélevé dans la culture au moyen d'un siphon en tube fin dont l'extrémité extérieure est fermée par un tube de caoutchouc lui-même obturé par une pince.

L'heure portée en abscisses dans les graphiques ne correspond pas à un temps expérimental mais à l'Heure universelle.

*Résultats.* — Dans la figure 1, les graphiques représentent les croissances de trois cultures ensemencées de 7 à 10 h après le moment du réensemencement journalier. Les conditions expérimentales, un peu différentes pour les trois, conduisent à des vitesses de croissance corrélativement inégales, mais leur progression apparaît nettement linéaire dans sa partie numériquement majeure. Toutefois, deux aspects originaux de la croissance de *E. coli.* apparaissent dans ces graphiques. La droite groupant les points expérimentaux ne passe pas, comme prévu, par le moment réel de la mise en route de l'expérience, mais bien par l'heure habituelle du réensemencement journalier. Ainsi, contrairement aux expériences classiques, la croissance de la bactérie dépend moins du temps zéro vrai de l'expérience que d'une heure initiale étrangère à l'expérience elle-même. Cette origine théorique, extra- expérimentale, représente le moment du renouvellement journalier de la souche entretenue en croissance rythmée. De plus, après une quinzaine d'heures de croissance et au moment où se situe le renouvellement journalier, un arrêt marque nettement l'évolution des trois cultures.

Cette influence de l'heure habituelle du repiquage journalier se trouve plus clairement démontrée par les expériences reportées dans la figure 2. Le rôle du milieu est étudié dans l'une d'elles, mise en route à 21 h (5). Dans l'autre, la mise en expérience a lieu à 1 h (6) du matin, c'est-à-dire après la moitié du temps qui sépare un réensemencement journalier du suivant. Le milieu « routine » est celui sur lequel la souche rythmée est entretenue. La démonstration de la subordination de la croissance de *E. coli* à un rythme extra-expérimental y est très nette. Les cultures ensemencées dans ce milieu à des instants espacés entre eux de 4 h et très éloignés de l'heure du réensemencement habituel de la souche s'arrêtent néanmoins simultanément et à l'heure du repiquage journalier.

TÉRATOGENÈSE EXPÉRIMENTALE. — *Malformations de membres obtenues chez l'embryon de Poulet après traitement par la thalidomide.* Note de M^{lles} **Berthe Salzgeber** et **Jocelyne Salaün**, présentée par M. Robert Courrier.

La thalidomide, administrée à l'embryon de Poulet âgé de 3 jours, provoque de graves malformations. Dans 57 % des cas, ces malformations concernent les membres. Parmi les autres monstruosités, signalons des anomalies encéphaliques, l'anourie, la cœlosomie, l'œdème et la torsion du squelette axial.

On sait qu'un médicament, « la thalidomide » ou « contergan » (α-phtalimidoglutarimide) a provoqué récemment de graves malformations chez des enfants dont la mère avait absorbé ce produit au cours des premiers mois de la grossesse.

Diverses anomalies ont apparu mais la plupart d'entre elles intéressent les membres. Ceux-ci sont monstrueusement raccourcis leur donnant, dans certains cas, l'aspect phocomèle (W. Lenz, 1962) [1].

Afin d'éprouver l'effet tératogène de ce médicament tranquillisant, A. Giroud, H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot (1962) [2], se sont adressés à différentes espèces de mammifères, souris, rats et lapins. Ils constatent que la thalidomide n'est pas tératogène pour les fœtus de rate mais qu'elle provoque d'importantes anomalies chez les deux autres espèces. Des fœtus sont résorbés et parmi les survivants, on note des « malformations faciales (bec de lièvre, fente du palais), des déformations graves du squelette axial, des anomalies du système nerveux (craniorachischisis) et des malpositions des membres ».

En soumettant les embryons de Poulet à l'action de la thalidomide, nous avons également obtenu différentes malformations, mais celles-ci affectent essentiellement les membres.

Les embryons de Poulet provenant de poules de race Leghorn blanche sont mis à nu vers la 48e heure de l'incubation, selon la technique d'Ét. Wolff (1936) [3]. La thalidomide, insoluble dans l'eau a été dissoute dans un solvant : le dioxane, à la concentration de 20 mg de thalidomide pour 1 ml de solvant. Afin de réduire la toxicité du dioxane, on dilue la solution à raison de 10 ml pour 50 ml d'eau distillée stérile. On obtient ainsi une suspension de la thalidomide dans le solvant.

1. Les embryons de 3 jours, stades 17 à 20 de Hamburger et Hamilton, reçoivent deux gouttes de la préparation qu'on dépose sur la membrane vitelline. Sur 32 individus ainsi traités, deux présentent des raccourcissements des membres (*fig.* 1 : aile) et un autre est exencéphale.

2. Dans d'autres expériences on dépose directement la solution sur l'embryon libéré des membranes, vitelline et amniotique, au niveau des membres.


1


2


3


4

3. Afin de réduire la mortalité des embryons due à la toxicité du solvant, on dépose la thalidomide sous forme de poudre, 0,3 à 0,5 mg sur l'embryon dépourvu de membranes. Ces recherches, en cours, montrent que la mortalité est peu élevée (2 morts sur 26 embryons opérés). On obtient les mêmes malformations que celles décrites précédemment, mais en proportion plus élevée.

Sur les 24 sujets vivants :

11 sont normaux;

5 présentent des membres plus ou moins altérés (*fig.* 2) parfois associés à d'autres anomalies;

8 ont des malformations affectant des territoires autres que les membres.

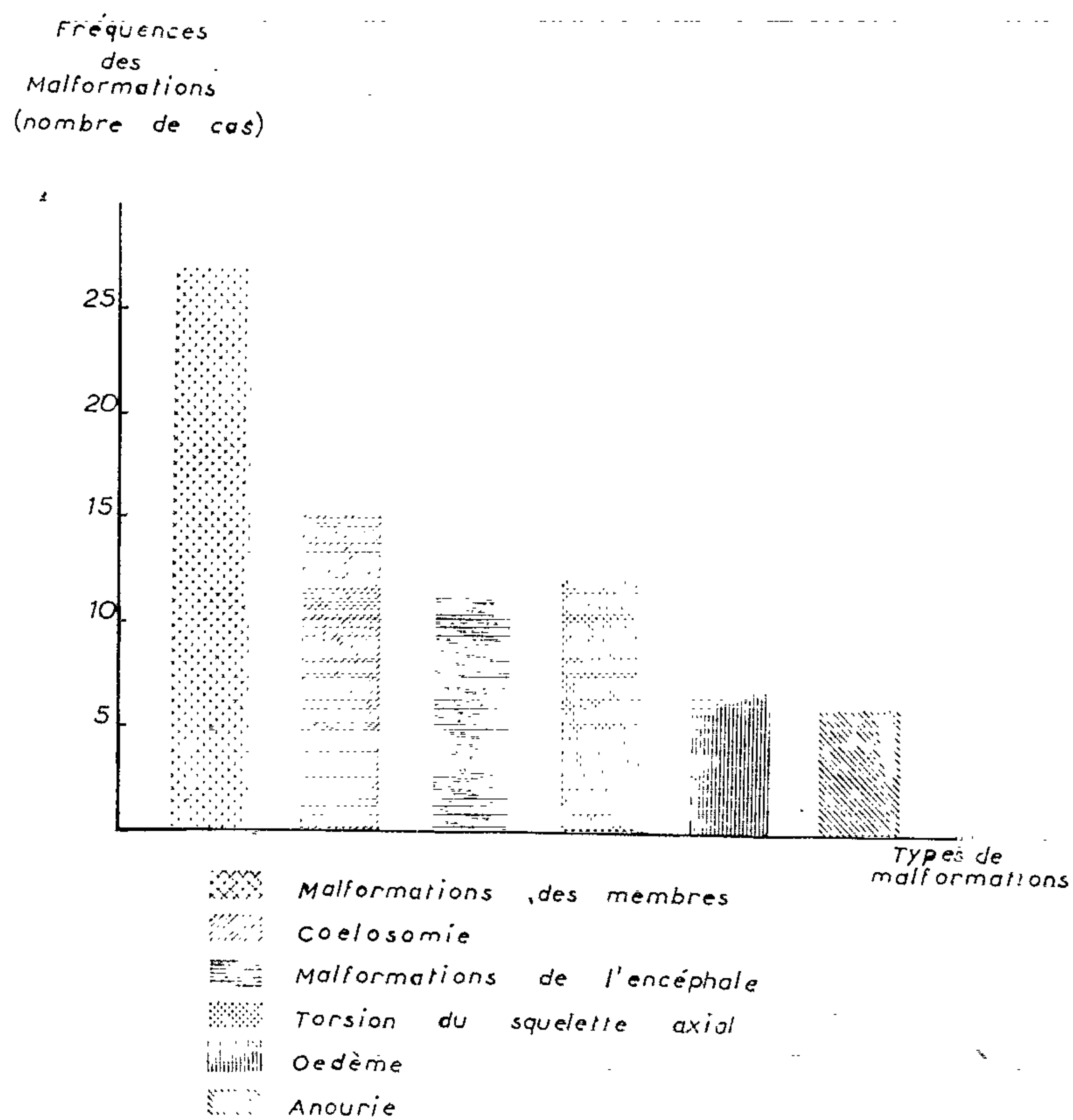



Fig. 5. — Fréquences (absolues) des différents types de malformation obtenus chez l'embryon de Poulet après action de la thalidomide (en suspension dans un solvant).

L'ensemble de ces expériences montre l'action tératogène de la thalidomide sur certaines ébauches de l'embryon de Poulet. Les membres sont atteints le plus souvent, mais, dans beaucoup de cas, l'effet n'est pas limité aux ailes et aux pattes. D'autres parties de l'embryon (encéphale et bourgeon caudal par exemple) sont également touchées. Les malformations obtenues rappellent celles qui ont été observées dans l'espèce

MÉDECINE. — *Chute du magnésium globulaire, signe de l'hyperparathyroïdie primitive de l'Homme.* Note (*) de MM. **Jean Thomas, Claude Dreux, Jean Savel** et **François Clostre**, présentée par M. Léon Binet.

Cette étude du magnésium globulaire dans l'hyperparathyroïdie fait suite à un certain nombre de travaux que nous avons consacrés à l'élimination urinaire chez l'Homme normal et chez les lithiasiques rénaux d'une part [([1]), ([2])], et d'autre part à la mise au point d'une technique personnelle de dosage du magnésium globulaire [([3]), ([4])].

Le taux du magnésium globulaire est sensiblement le triple du taux du magnésium plasmatique, puisque les valeurs moyennes obtenues par la technique de C. Dreux et M. Girard sont de $64 \pm 3{,}5$ mg.

Pendant l'été 1962, il nous fut donné de découvrir trois cas d'hyperparathyroïdie dont le diagnostic fut confirmé par l'intervention (P. Chigot et A. Monsaingeon), par l'examen anatomopathologique et par les résultats post-opératoires.

Nous relevions dans ces trois cas, à côté des anomalies du métabolisme phosphocalcique, une élimination très exagérée du magnésium urinaire, avec un rapport Mg/U (Mg, magnésium urinaire en milligrammes par 24 h et U, urée urinaire en grammes par 24 h) qui, physiologiquement inférieur à 7 ([2]), oscillait entre 7,3 et 11.

Cette fuite magnésienne nous conduisit à l'étude du magnésium sanguin, et tout particulièrement du magnésium globulaire. Les résultats du dosage furent de 45 mg dans le premier cas, 40 et 45 mg dans le deuxième cas, 42 mg dans le troisième cas.

Sur une série d'une cinquantaine de lithiases rénales explorées dans le Service d'Urologie de l'Hôpital Cochin, et qui a fait l'objet d'un travail à paraître ([5]), le taux du magnésium globulaire est le plus souvent normal, augmenté en cas d'insuffisance rénale associée, et parfois légèrement abaissé dans les formes hypercalciuriques, mais de quelques milligrammes au maximum. On peut trouver également des baisses du magnésium globulaire dans la spasmophilie, mais là encore, on n'atteint jamais des taux aussi bas ([6]). En fait, jusqu'à présent, nous n'avons noté de tels effondrements que dans l'hyperparathyroïdie organique.

L'évolution de cette baisse du magnésium globulaire après ablation de l'adénome mérite d'être soulignée. Alors que le syndrome phosphocalcique se régularise en quelques jours, les examens que nous avons pratiqués chez ces opérés laissés après l'intervention à un régime normalement équilibré, sans apport magnésien médicamenteux, montrent un relèvement très lent du magnésium globulaire; il était de 52 mg dans un cas cinq mois après l'adénomectomie et à 47 et 49 mg dans les deux autres cas deux mois après l'intervention (tableau I). Il s'agit donc bien d'un

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 25 MARS 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

### DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue le 27 février, à Cambridge, Grande-Bretagne, de M. **David Keilin** et celle de M. **Émile Guyénot**, survenue à Genève, le 20 mars. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les allocutions nécrologiques d'usage seront lues en l'une des prochaines séances par M. **Pierre-Paul Grassé**, sur M. **Keilin** et par M. **Étienne Wolff**, sur M. **Guyénot**.

### INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX, PRÉSENTATIONS DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **André-Romain Prévot**, élu Membre de la Section d'Économie rurale, le 28 janvier 1963 en remplacement de M. *Philibert Guinier*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 15 mars 1963, son élection a été approuvée : il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

M. **Arnaud Denjoy** signale la présence de M. **Nicolas Theodoresco**, Membre de l'Académie des sciences de Roumanie, et M. **Maurice Roy** celle de M. **Leonid Sedow**, Membre de l'Académie des sciences de l'Union des Républiques Socialistes Soviétiques, Professeur à l'Université de Moscou. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

## ÉLECTIONS, PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre libre en remplacement de M. *Armand de Gramont*, décédé.

Le nombre des votants étant 63, le scrutin donne les résultats suivants :

| | Nombre de suffrages. | |
|---|---|---|
| | 1er tour. | 2e tour. |
| M. Alfred Fessard | 27 | 48 |
| M. Jean Verne | 14 | 9 |
| M. Georges-Albert Boutry | 8 | 4 |
| M. Maurice Letort | 5 | |
| M. André Blanc-Lapierre | 3 | |
| M. Théodore Monod | 2 | 1 |
| M. Paul Lévy | 2 | |
| M. Georges Bouligand | 1 | |
| M. André Metz | 1 | 1 |

M. **Alfred Fessard**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de géologie du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Robert Laffitte* obtient 54 suffrages contre 1 à M. *Robert Soyer*; il y a 2 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Robert Soyer* obtient 40 suffrages; il y a 3 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

*En première ligne*.............. M. **Robert Laffitte.**
*En seconde ligne*............... M. **Robert Soyer.**

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

(1) t. 254, 1962, p. 1372 et 4130.

pureté, il fond à 232°, c'est-à-dire nettement plus haut que la littérature ne l'indique [(5), (6)]. Quant au 1.2 : 4.5-dibenzopyrène qui, à l'état pur fond à 247°, il a été préparé par condensation du benzène sur le chrysène, en présence de chlorure d'aluminium (7). Du point de vue électronique, ces deux dibenzopyrènes possèdent l'un et l'autre une zone mésophénanthrénique (région K) en position 6-7.

2. Dans ces expériences, comme dans les précédentes, les souris utilisées appartenaient à la lignée XVII nc/Z. Avec chacune des deux substances, quatre lots d'animaux ont été traités :

1° *Avec le* 1.2-4.5-dibenzopyrène : *a.* 21 ♂ de 4 à 7 mois; *b.* 14 ♀ de 5 à 7 mois. Tous reçurent sous la peau du flanc, trois injections, à un mois d'intervalle entre chacune, de 0,6 mg de la substance dissoute dans 0,2 ml d'huile d'olive neutralisée et stérilisée. *c.* 12 ♂ et *d.* 15 ♀ de 4 à 7 mois ont reçu une seule injection de 0,6 mg de la substance.

2° *Avec le* 1.2-3.4-dibenzopyrène : *e.* 16 ♂ de 7 mois et *f.* 14 ♀ de 6 à 7 mois, ont reçu trois injections de 0,6 mg dans les conditions indiquées ci-dessus; *g.* 8 ♂ et *h.* 8 ♀ de 6 mois ont reçu une seule injection de 0,6 mg de la substance; deux des mâles et toutes les femelles de ces deux lots sont morts précocement, avant la date d'apparition de la première tumeur dans la série.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Substances. | Lot. | Date d'apparition du premier sarcome (jours). | du dernier sarcome. | Latence moyenne. | Nombre de tumeurs. | %. | Index selon Iball. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.2:4.5-DBP... | *a.* 21 ♂ | 91 | 142 | 112 | 18 | 86 | 77 |
| | *b.* 14 ♀ | 90 | 126 | 111 | 14 | 100 | 90 |
| | *c.* 12 ♂ | 91 | 196 | 118 | 10 | 83 | – |
| | *d.* 15 ♀ | 81 | 220 | 121 | 10 | 71 | – |
| 1.2:3.4-DBP... | *e.* 16 ♂ | 115 | 170 | 144 | 10 | 63 | 43 |
| | *f* (*). 14 ♀ | 120 | 272 | 179 | 12 | 85 | 47 |
| | *g.* 6 ♂ | 202 | 209 | 206 | 4 | 66 | – |

(*) Deux de ces femelles du lot *f* sont encore vivantes et sans tumeur, depuis plus de 11 mois après la première injection.

En raison d'une forte mortalité survenue chez les animaux des lots *g* et *h*, dans le mois qui suivit le début de l'expérience, on décida de ne pas procéder à de nouvelles injections chez les survivants, ni chez les souris des lots *c* et *d* dans l'espoir d'obtenir des résultats comparables. Cet accident eut l'avantage de mettre mieux en évidence la forte activité cancérogène du 1.2 : 4.5-dibenzopyrène, la dose unique de 0,6 mg s'étant montrée presque aussi efficace que la dose totale de 1,8 mg.

En l'état actuel de nos recherches sur l'activité sarcomogène respective des dibenzopyrènes, on peut classer les quatre corps étudiés dans l'ordre suivant d'activité décroissante : 1° 3.4 : 9.10-DBP; 2° 1.2 : 4.5-DBP; 3° 3.4 : 8.9-DBP; 4° 1.2 : 3.4-DBP.

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Sur les corps multivésiculaires observés dans le cytoplasma cellulaire.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet, Jean-Charles Martin,** Mlles **Simone Pregermain** et **Christiane Reuet.**

Les corps multivésiculaires sont des infrastructures cytoplasmiques constatées dans un grand nombre de cellules animales et végétales. Description, fréquence et rapports de leurs diverses variétés. La signification fonctionnelle de ces entités infrastructurales ne peut être actuellement précisée.

Le perfectionnement des techniques des coupes ultra-minces et l'accroissement des pouvoirs de résolution du microscope électronique ont permis de constater, dans le cytoplasma, la présence de nombreuses organelles ne rentrant pas dans les catégories actuellement bien définies et devenues classiques, comme mitochondries, réticulum endoplasmique, ribosomes, appareils de Golgi, et centrioles en particulier.

Il semble nécessaire aujourd'hui de trier peu à peu ces infrastructures encore imprécisées et de les classer au moins sur des bases morphologiques. Il s'agit là évidemment d'un travail préliminaire. L'impossibilité actuelle d'isoler ces organelles par la méthode des centrifugations différentielles de Claude ne permet pas encore de déterminer leurs caractères biochimiques. Toutefois, une caractérisation morphologique représente un premier et indispensable stade dans leur connaissance.

Au cours de recherches sur les réactions pulmonaires et ganglionnaires, nous avons été amenés à porter notre attention sur un type d'organelle protoplasmique encore mal défini, *les corps multivésiculaires.*

Les premières descriptions, dans des cellules très variées, de vacuoles renfermant des silhouettes vésiculaires datent de 1955 [([11]), ([10]), ([17]), ([1])] et de 1956 [([14]), ([18]), ([13])]. Elles furent désignées sous les noms de *corps multivésiculaires* ([14]) ou *vacuoles composées* ([6]). Sotelo et son école ([3]), Sotelo et Porter ([16]) en leur consacrant une étude détaillée, leur donnèrent une sorte d'état civil. Ayant eu l'occasion d'observer nous-même de telles formations dans diverses cellules, nous avons pensé intéressant de confronter nos observations personnelles et les descriptions antérieures, afin de faire le point de nos connaissances actuelles sur ces infrastructures.

Leur disposition générale ne paraît pas prêter à discussion. Ce sont des vacuoles régulièrement sphériques ou ovalaires, ayant un diamètre allant de 0,15 à 0,6 μ, généralement 0,25. Elles sont limitées par une membrane toujours unique, très dense aux électrons et épaisse de 60 Å environ. Dans son intérieur se trouvent de 1 à 10 petites vésicules claires, de 200 à 400 Å, irrégulièrement disposées. Nous avons pu distinguer trois variétés dans ces formations.

taille, à la seconde par le nombre des vésicules mais se distingue par son contenu plus dense aux électrons (*fig.* 10 et 11). D'autres formes moins fréquentes ont été signalées. Le schéma ci-contre en figure quelques-unes.

Dans notre matériel, une forme particulière a été constatée. Elle comporte des inclusions vésiculaires intérieures comme les précédentes mais, en plus, une couronne extérieure de vésicules un peu plus volumineuses que les intérieures (jusqu'à 500 Å) (*fig.* 7). Cette forme a été rencontrée dans les lymphocytes.

D'autres formes plus exceptionnelles ont été parfois signalées (*fig.* 6, 8, 9 et 12). Leur signification échappe.

Les corps multivésiculaires n'apparaissent pas présenter une situation constante dans la cellule. Ils sont quelquefois, mais non constamment, assez voisins des appareils de Golgi et de la centrosphère [(18), (12), (5), (16)]. Cette disposition est peut-être seulement fortuite. On a pensé aussi [(11), (16)] à un rapport possible avec le réticulum endoplasmique. Avec les mitochondries, aucune confusion n'est possible. La distinction avec une coupe transversale de centriole est facile (absence d'une membrane autour du cercle des neuf filaments coupés en travers). Les « microbodies » (15) n'ont pas de membrane. La distinction avec les lysosomes est malaisée du fait que les caractéristiques de ceux-ci sont plus vagues au point de vue morphologique; ce sont des entités biochimiques.

La signification fonctionnelle des corps multivésiculaires a donné lieu à diverses hypothèses. On a envisagé leur intervention dans la formation de la centrosphère (16), dans la sécrétion [(7), (11), (8), (2)] et dans la pinocytose [(1), (9)]. En fait, l'absence de données biochimiques à leur sujet oblige à laisser actuellement sans réponse cet important problème.

La seule conclusion qui puisse être raisonnablement tirée des faits actuellement acquis est le caractère général de ces formations. On les a observées dans les formes cellulaires les plus diverses des deux règnes. Elles semblent bien représenter un élément, peut-être temporaire, mais fondamental de tous les cytoplasma. On doit espérer que les recherches expérimentales et le développement de la cytochimie infrastructurale permettront d'apporter les éléments nécessaires pour fixer le rôle dans le jeu cellulaire.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) W. BERNHARD, A. BAUER, M. GUÉRIN et C. OBERLING, *Bull. Cancer*, 13, 1955, p. 163.

(2) R. DAVIS et A. C. ENDERS, *In The parathyroids*, Thomas, Springfield, 1961.

(3) C. ESTABLE, W. ACOSTA-FERREIRA et J. R. SOTELO, *Zeit. Zellforsch.*, 46, 1957, p. 387.

(4) M. G. FARQUHAR et G. E. PALADE, *J. exp. Méd.*, 114, 1961, p. 699.

(5) M. G. FARQUHAR et G. E. PALADE, *J. Cell Biol.*, 13, 1962, p. 55.

(6) F. N. LOW et J. A. FREEMAN, *Electron microscopic atlas of normal and leukemic human blood.*, Mc Graw Hill, New York, 1958.

(7) O. NILSSON, *J. Ultrastr. Res.*, 1, 1958, p. 375.

(8) O. NILSSON, *J. Ultrastr. Res.*, 2, 1959, p. 331.

(9) A. B. NOVIKOFF, *In The cell*, II, Acad. Press, New-York, 1961, p. 464.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur la valuabilité et les valuations minimales de certains anneaux.* Note (*) de M. **Barben-Jean Coffi-Nketsia**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit A un anneau commutatif avec élément unité qui se décompose en une somme directe $A = \tilde{A} + R$, où $\tilde{A}$ est un anneau intègre et R son nil-radical (c'est-à-dire l'idéal de A formé de tous ses éléments nilpotents). Tel est, en particulier, le cas des anneaux artiniens commutatifs primaires; alors R est une $\tilde{A}$-algèbre. Supposons de plus que cette $\tilde{A}$-algèbre (qui est nilpotente) sur $\tilde{A}$ possède un système minimal de générateurs, désigné par $\xi = (\xi_i)_{i\in I}$. Faisons correspondre à chaque générateur une indéterminée $x_i$. Si l'on pose $X = (x_i)_{i\in I}$ la famille des indéterminées ainsi obtenues, A est visiblement une image homomorphe de l'algèbre commutative libre $\tilde{A}[X]$ des polynomes en $x_i \in X$, à coefficients appartenant à $\tilde{A}$ et le noyau de cette homomorphisme sera un idéal J de $\tilde{A}[X]$ que nous appellerons « *idéal d'annulation de* A *par rapport à* $\xi$ ».

Si $p(X)$ est un polynome de $\tilde{A}[X]$ on notera $N(p(X))$ l'ensemble des polynomes $q(X)$ de $\tilde{A}[X]$ tels que $q(X)p(X)$ soit un élément de J. Le théorème de valuabilité de ma Note (¹) précédente montre que pour que $A \cong \tilde{A}[X]/J$ soit valuable, il faut et il suffit que les $N(p(X))$, où $p(X)$ parcourt $\tilde{A}[X]$ forment un ensemble totalement ordonné par l'inclusion. Ce qui peut encore se formuler comme suit :

*Quels que soient* $p(X)$, $p'(X) \in \tilde{A}[X]$, *il n'existe aucun couple* $q(X)$, $q'(X) \in \tilde{A}[X]$ *tel que* $q(X)p(X) \in J$, $q(X)p'(X) \notin J$ *et* $q'(X)p(X) \notin J$, $q'(X)p'(X) \in J$. *En particulier, quels que soient les monomes* $m$, $m'$ *par rapport aux variables* $x_i \in X$, *il ne peut exister de couple de monomes* $n$, $n'$ *par rapport aux mêmes variables tels que* $nm \in J$, $nm' \notin J$ *et* $n'm \notin J$, $n'm' \in J$.

Soit M l'ensemble des monomes (en X) appartenant à J (il est à remarquer que les $\xi_i$ étant nilpotents, pour tout $x_i$ il existe un entier $n_i$, et on le prendra le plus petit possible, tel que $x_i^{n_i}$ soit un élément de J, donc un élément de M, ce qui montre que M n'est pas vide). Si J satisfait à la condition précédente, l'idéal (M) de $\tilde{A}[X]$ engendré par M satisfait encore à la même condition. En effet, $p(X) = \sum a_i m_i$ élément de $\tilde{A}[X]$ est un élément de (M) si et seulement si tous les $m_i$ appartiennent à M et l'on

vecteurs entiers de l'hyperquadrant principal $V = (v_1, \ldots, v_s)$ et $V' = (v'_1, \ldots, v'_s)$ tels que

$$P + V \in \Pi_1, \quad P' + V \in \Pi_2 \quad \text{et} \quad P + V' \in \Pi_2, \quad P' + V' \in \Pi_1.$$

Compte tenu de cette condition, on montre que si $r$ est un indice tel que $1 \leqq r \leqq s$ et si

$$P = (i_1, \ldots, i_{r-1}, i_r, \ldots, i_s) \in \Pi_1,$$

le point $P' = (i_1, \ldots, i_{r-1} + 1, i_r - 1, \ldots, i_s)$ obtenu à partir de P en augmentant de 1 sa $(r-1)^{\text{ième}}$ coordonnée et en diminuant de 1 sa $r^{\text{ième}}$ est $\in \Pi_1$; cette condition sera dite *condition de régularité*, et l'on voit aisément que $n_1 \geqq n_2 \geqq \ldots \geqq n_s$ en est une conséquence purement géométrique.

Soit $(\Pi'_1, \Pi'_2)$ une partition de $N^s$ en deux classes, cette partition sera dite *enveloppante* si : 1° pour tout vecteur $V \in N^s$, $P \in \Pi'_2$ implique $P + V \in \Pi'_2$; 2° pour tout $r = 1, \ldots, s$ il y a des points $P \in \Pi'_1$ et $Q \in \Pi'_2$ tels que toutes leurs coordonnées, sauf la $r^{\text{ième}}$ soient nulles. Soit $(N^s)_r$ l'ensemble des points de $N^s$ dont toutes les coordonnées sont nulles, sauf la $r^{\text{ième}}$ ces points peuvent être rangés selon la valeur de leur $r^{\text{ième}}$ coordonnée de sorte que leur ensemble devienne semblable à N. La partition $(\Pi'_1, \Pi'_2)$ induit une partition $(\Pi'_{1,r}, \Pi'_{2,r})$ de $(N^s)_r$ dont $\Pi'_{1,r}$ est un segment initial. On voit que $n_r$ est la plus petite valeur de $i_r$ telle que $(0, 0, \ldots, n_r, 0, \ldots, 0) \in \Pi'_{2,r}$. La partition précédente sera dite *régulière* si elle satisfait à la condition de régularité. En particulier, la partition $(\Pi_1, \Pi_2)$ est une partition enveloppante régulière. Un point $P = (i_1, \ldots, i_s) \in N^s$ sera dit point « *limite* » par rapport à une partition $(\Pi'_1, \Pi'_2)$ si, $r$ étant le plus grand indice tel que $i_r \neq 0$ (on suppose que $r$ existe, c'est-à-dire que $i_1 > 0$), $P \in \Pi'_2$ mais le point $P' = (i_1, \ldots, i_r - 1, 0, \ldots, 0)$ (obtenu à partir de P par translation de grandeur $-1$ parallèle à l'axe d'indice $r$) appartient à $\Pi'_1$. Il est possible en traçant dans l'hyperquadrant principal de $R^s$ une hypersurface polyédrale de dimension $s - 1$, passant par les points limites de la partition enveloppante régulière donnée, de partager cet hyperquadrant Q en deux régions simplement connexes, dont la première (prise relativement ouverte) contient $\Pi'_1$ et dont la seconde (prise relativement fermée) contient $\Pi'_2$. On peut en général trouver plusieurs hypersurfaces de ce type, mais nous donnons dans la suite une construction qui en fournit une canonique, donc complètement déterminée par la donnée de la partition $(\Pi'_1, \Pi'_2)$ et appelée *hypersurface limite* de $(\Pi'_1, \Pi'_2)$. On supposera qu'on sait faire cette construction pour les dimensions inférieures à $s$.

Soit $j$ tel que $0 \leqq j \leqq n_s$. Si $P = (i_1, \ldots, i_{s-1}, j)$ est un point appartenant à $N^s$ tel que $i_s = j$, on notera $\overline{P}$ sa projection $(i_1, \ldots, i_{s-1})$ sur l'espace noté $N^{s-1}$, engendré par les $s - 1$ premières indéterminées. L'ensemble des points de la forme précédente se décompose en trois sous-ensembles; celui $(\mathcal{N})_{j,1}$ de ses points appartenant à $\Pi'_1$, celui $\mathcal{N}'_{j,1}$ de ses points appartenant à $\Pi'_2$ qui sont limites et celui $\mathcal{N}'_{j,2}$ de ses points non

ALGÈBRE. — *Sur la notion de tas*. Note (*) de M. **Pierre-Antoine Grillet**, présentée par M. Jean Leray.

Nous considérons ici une nouvelle structure algébrique, et quelques applications de l'étude de cette structure.

1. Nous appelons *demi-tas* le couple (E, Σ) d'un ensemble non vide et d'un ensemble Σ d'applications de E dans E, et *tas* un demi-tas (E, Σ) tel que Σ soit un demi-groupe.

Le tas (E, Σ) est *bijectif* si et seulement si Σ est formé de bijections, *transitif* si et seulement si Σ est transitif. Par exemple, un espace homogène (E, Σ) est un tas bijectif et transitif tel que Σ soit un groupe.

2. Si E est muni d'une loi de composition externe dont le domaine d'opérateurs est D, notée $(d, x) \rightarrow d.x$ ($x \in$ E, $d \in$ D), on obtient un tas en associant à E le demi-groupe engendré par l'ensemble des applications (dites *translations*) $x \rightarrow d.x$ quand $d \in$ D. En particulier, si D = E, c'est-à-dire si E est muni d'une loi de composition interne, on obtient des tas en associant à E les demi-groupes engendrés par l'ensemble des translations à gauche, ou l'ensemble des translations à droite, ou l'ensemble de toutes les translations; on note ces tas $E_g$, $E_d$, $E_b$ respectivement. Si la loi considérée est associative, les applications $x \rightarrow a.x.b$ forment un demi-groupe quand $a$, $b \in$ E; on obtient ainsi un quatrième tas $E_m$. Enfin, si E est muni de plusieurs lois de composition internes ou externes, on obtient des tas en associant à E les demi-groupes engendrés par des réunions de demi-groupes du type précédent.

3. L'intérêt de la théorie des tas est que la structure de tas, bien que très faible, possède certaines propriétés des structures algébriques classiques, spécialement des demi-groupes, ou même des anneaux si l'on se limite à la théorie des idéaux. Ces propriétés se trouvent ainsi étendues, par corollaire, à toutes les structures algébriques, en particulier aux groupoïdes. D'autre part, la théorie des tas permet de grouper en une seule théorie l'étude des propriétés des structures algébriques qui ne dépendent en fait que de certains des tas ci-dessus.

Par exemple, on appelle *équivalence compatible* d'un tas (E, Σ) toute relation d'équivalence $\mathcal{R}$ sur E, telle que

$$(\forall x, y \in \mathrm{E})\ (\forall \sigma \in \Sigma)\ (x \mathcal{R} y \Rightarrow \sigma x \mathcal{R} \sigma y).$$

Si E est muni d'une loi de composition interne, une relation d'équivalence sur E est compatible à gauche si et seulement si elle est compatible dans $E_g$, compatible des deux côtés si et seulement si elle est compatible dans $E_b$.

On appelle aussi idéal de (E, Σ) toute partie A de E telle que

$$(\forall x \in \mathrm{E})\ (\forall \sigma \in \Sigma)\ (x \in \mathrm{A} \Rightarrow \sigma x \in \mathrm{A}).$$

Sous des conditions de chaîne convenables, on obtient ainsi une théorie noethérienne des idéaux d'un tas. Si E est un demi-groupe, la théorie noethérienne du tas $E_g$ coïncide avec celle des idéaux à gauche. Par contre, la théorie noethérienne du tas $E_b$ est nouvelle. Cette théorie demande des conditions de chaîne plus fortes que la théorie à gauche. Comme exemple des notions de cette théorie, nous appelons idéal bilatère *tertiaire-bilatère* un idéal bilatère tertiaire dans $E_b$; si $E^*$ est le demi-groupe à élément unité déduit de E, on appelle radical tertiaire-bilatère d'un idéal bilatère X l'ensemble

$$R(X) = \{(u, v) \in E^* \times E^*;\ (\forall a \in E - X)\ (\exists a' \in (a) - X)\ uE^*a'E^*v \subseteq X\}$$

et l'idéal bilatère X est tertiaire-bilatère si et seulement si

$$(\forall a \in E)\ (\forall u, v \in E^*)\ ((uE^*aE^*v \subseteq X,\ a \notin X) \Rightarrow (u, v) \in R(X)).$$

On démontre qu'un idéal bilatère est tertiaire-bilatère si et seulement s'il est tertiaire à droite et à gauche, et qu'en ce cas, $(u, v)$ appartient au radical tertiaire-bilatère de l'idéal si et seulement si un des éléments $u$, $v$ appartient au radical tertiaire, du côté correspondant, de l'idéal.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. CALAIS, Exposé au Séminaire Dubreil-Pisot, (Algèbre et théorie des nombres), le 11 février 1963).

(2) R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, (9), 36, 1957, p. 373-417.

(3) R. DESQ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2271.

(4) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, n° 3.

(5) L. LESIEUR et R. CROISOT, *Mém. Sc. Math.*, 1963.

Nous avons alors le :

THÉORÈME. — *Les quatre conditions suivantes sont équivalentes :*

*a.* $(u_n)_{n\in N}$ *est une suite d'interpolation pour les fonctions continues à valeurs entières;*

*b.* $\| q_n \| = 1$ *pour* $n \in N$;

*c.* $(u_n)_{n\in N}$ *est très bien répartie dans* A;

*d.* $(q_n)_{n\in N}$ *est une base orthonormale de* E.

APPLICATIONS :

1. Ce théorème a pour cas particulier un résultat dû à K. Mahler ([1]), cas où $K = Q_p$ et $u_n = n$ que nous utilisions pour démontrer l'équivalence de $c$ et $d$ lorsque $K = Q_p$ dans ([2]).

La démonstration du théorème ci-dessus est indépendante des résultats cités et utilise essentiellement une évaluation du maximum du numérateur de $q_n$ et le lemme 1 de ([3]).

2. Soit $\pi$, une uniformisante de K et $a_0, a_1, \ldots, a_{p^r-1}$, des représentants de $k$. La suite

$$u_n = a_{i_0} + a_{i_1}\pi + \ldots + a_{i_h}\pi^h,$$

où

$$n = i_0 + i_1 p^r + \ldots + i_h p^{rh}, \qquad \text{avec} \quad 0 \leqq i_j < p^r,$$

est très bien répartie dans A et toute fonction continue sur A admet une représentation unique

$$f = \sum f_n q_n, \qquad \text{où} \quad f_n = \sum_{k=0}^{n} \frac{f(u_k)}{q'_n(u_k)},$$

et pour que $f$ soit à valeurs entières, il faut et il suffit que les quantités $f_n$ soient toutes entières. En particulier, si K est le complété $p$-adique d'une extension algébrique finie de Q, K′ et si $p_1, \ldots, p_s$ sont les nombres premiers divisant la norme de K′, on peut choisir dans chaque $K_i$ une uniformisante $\pi_i \in K'$, et l'on obtient une caractérisation des polynomes de K′ [X] qui prennent des valeurs entières pour les valeurs entières de la variable, à l'aide du critère ci-dessus, en considérant les $N_s$ quantités $f_n$ non nulles, si N est le degré du polynome étudié ([4]).

3. PROLONGEMENT DE LA FONCTION EXPONENTIELLE. — Soit $K = Q_p$, et $B_h$ le disque $p^{1-h} Z_p$. Soit $F_h$ un prolongement à $B_h$ de l'exponentielle définie sur $B_0$, qui soit une représentation du groupe additif $B_h$ sur un sous-groupe multiplicatif de la clôture algébrique de $Q_p$. Nécessairement,

$$(F_h(p^{1-h}))^{p^h} = \exp p.$$

Soit donc $K_h$, une extension de $Q_p$ par une racine $e_h$ de l'équation (irréductible).

$$x^{p^h} = \exp p.$$

Alors la série

$$e_h^x = \sum_{n \geq 0} (e_h - 1)^n \binom{x}{n},$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une remarque sur les espaces intermédiaires entre des espaces de Sobolev avec poids.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, transmise par M. Jean Leray.

1. Définitions. — $L^p_\alpha$ désigne l'espace des fonctions $u$ définies dans $R^n_+ = \{x \in R^n \mid x_n > 0\}$, mesurables et telles que

$$\left(\int_{R^n_+} |x_n^\alpha u(x)|^p\, dx\right)^{\frac{1}{p}} < +\infty \qquad (\alpha \text{ réel},\ 1 < p < +\infty).$$

On note $W^{1,p}_\alpha$ le sous-espace de $L^p_\alpha$ formé des fonctions dont toutes les dérivées partielles d'ordre 1 au sens des distributions sont dans $L^p_\alpha$; enfin $\mathring{W}^{1,p}_\alpha$ désigne la fermeture dans $W^{1,p}_\alpha$ de l'espace $\mathcal{D}(R^n_+)$ des fonctions indéfiniment dérivables et à support compact dans $R^n_+$ ([1]).

On étudie les espaces intermédiaires définis par la méthode réelle [([2]), ([3])] : $S(q, \theta; W^{1,p}_\alpha, L^p_\alpha)$ et $S(q, \theta; \mathring{W}^{1,p}_\alpha, L^p_\alpha)$ pour $1 < q < +\infty$, $0 < \theta < 1$. Lorsque $p = q$, nous noterons $W^{1-\theta,p}_\alpha = S(p, \theta; W^{1,p}_\alpha, L^p_\alpha)$ et $\mathring{W}^{1-\theta,p}_\alpha$ désignera la fermeture de $\mathcal{D}(R^n_+)$ dans $W^{1-\theta,p}_\alpha$.

2. Les translations dans $L^p_\alpha$. — On définit les opérateurs $G_1(t), \ldots, G_{n-1}(t)$, $G(t)$, $H(t)$ en posant

$$G_i(t)\, u(x_1, \ldots, x_n) = u(x_1, \ldots, x_i + t, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1),$$
$$G(t)\, u(x_1, \ldots, x_n) = u(x_1, \ldots, x_{n-1}, x_n + t),$$
$$H(t)\, u(x_1, \ldots, x_n) = \tilde{u}(x_1, \ldots, x_{n-1}, x_n - t) \quad ([4]),$$

alors on vérifie facilement que pour $\alpha \geqq 0$ (resp. $\alpha \leqq 0$) l'espace $W^{1,p}_\alpha$ (resp. $\mathring{W}^{1,p}_\alpha$) est le domaine commun aux générateurs infinitésimaux des semi-groupes bornés et deux à deux commutatifs dans $L^p_\alpha$ : $G_1(t), \ldots, G_{n-1}(t)$ et $G(t)$ [resp. $H(t)$] ([5]). On en déduit que :

1° $\mathcal{D}(\overline{R^n_+})$ ([6]) est dense dans $W^{1,p}_\alpha$ pour tout $\alpha$, donc aussi dans $S(q, \theta; W^{1,p}_\alpha, L^p_\alpha)$;

2° Pour $\alpha \geqq 0$, $S(q, \theta; W^{1,p}_\alpha, L^p_\alpha)$ est l'espace des fonctions $u$ de $L^p_\alpha$ telles que

$$\sum_{i=1}^{n}\left[\int_0^{+\infty} t^{q(\theta-1)-1}\left(\int_{R^n_+} |u(x_1, \ldots, x_i + t, \ldots, x_n) - u(x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n)|^p x_n^{\alpha p}\, dx_1 \ldots dx_n\right)^{\frac{q}{p}} dt\right]^{\frac{1}{q}} < +\infty;$$

*b.* Pour $\alpha \geqq 0$, si la fonction $u \in S(q, \theta : W_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p)$ est telle que

$$I(u) = \left( \int_0^{+\infty} t^{q(\theta-1)-1} \left( \int_0^t |u(x)|^p x^{\alpha p}\, dx \right)^{\frac{q}{p}} dt \right)^{\frac{1}{q}} < +\infty,$$

alors la fonction

$$F(x, t) = \frac{1}{t} \int_0^{\inf(x,t)} u(x+\sigma)\, d\sigma$$

est dans l'espace $W^1(q, \theta - (1/q); \mathring{W}_\alpha^{1,p}; q, \theta - (1/q), L_\alpha^p)$ (8).

De cela, on déduit facilement le :

Lemme. — *Les fonctions de* $S(q, \theta; W_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p)$ *telles que* $I(u) < +\infty$ *sont dans*

$$S(q, \theta; \mathring{W}_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p) \qquad \textit{pour} \quad 0 < \alpha + \frac{1}{p} < 1.$$

Le théorème résulte immédiatement de ce lemme, car [*cf.* (7)] on a

$$I(u) \leqq \text{Cte}\, \| u \|_{S(q, \theta; L_{\alpha,\alpha-1}^p, L_\alpha^p)}.$$

4. Conséquences. — A l'aide d'identités du type de celles qui sont utilisées dans (9), on vérifie que

$$\mathring{W}_\alpha^{1-\theta,p} \subset L_{\alpha-(1-\theta)}^p \qquad \text{pour} \quad 1 - \theta \neq \alpha + \frac{1}{p}.$$

Ceci, joint au théorème 1, donne le :

Théorème 2. — *Pour* $0 < \alpha + (1/p) < 1$ *on a les identités :*

(i) $S(p, \theta; \mathring{W}_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p) = W_\alpha^{1-\theta,p}$, *pour* $1 - \theta < \alpha + (1/p)$;

(ii) $S(p, \theta; \mathring{W}_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p) = \mathring{W}_\alpha^{1-\theta,p}$ *pour* $1 - \theta > \alpha + (1/p)$.

Enfin, lorsque $1 - \theta = \alpha + (1/p)$, $S(p, \theta; \mathring{W}_\alpha^{1,p}, L_\alpha^p)$ est distinct de $\mathring{W}_\alpha^{1-\theta,p} = W_\alpha^{1-\theta,p}$. Dans le cas $\alpha = 0$ on retrouve les résultats de (10).

*Remarque* 2. — On voit donc que pour $1 - \theta = \alpha + (1/p)$, $S(p, \theta; \mathring{W}_\alpha^{1,p} L_\alpha^p)$ n'est pas fermé dans $W_\alpha^{1-\theta,p}$, bien que $\mathring{W}_\alpha^{1,p}$ soit fermé dans $W_\alpha^{1,p}$. En conséquence, si E, F, G sont trois espaces de Banach avec $E \subset F \subset G$, E fermé dans F, $S(p, \theta; E, G)$ *n'est pas nécessairement fermé dans* $S(p, \theta; F, G)$, *le paramètre* $\theta$ *correspondant pouvant prendre toutes les valeurs comprises entre* 0 *et* 1, *même si tous les espaces considérés sont hilbertiens* (appliquer le théorème 2 avec $p = 2$).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) Pour $\alpha = 0$, l'espace $\mathring{W}_\alpha^{1,p}$ est habituellement noté $W_0^{1,p}$, et $W_\alpha^{1,p}$ est noté $W^{1,p}$.

(2) J.-L. Lions, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.

(3) J.-L. Lions et J. Peetre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747; nous notons $S(q, \theta; A_0, A_1)$ l'espace noté $S(q, \theta, A_0; q, \theta - 1, A_1)$ dans (3).

(4) $\tilde{u}$ désigne le prolongement de $u$ par zéro hors de $R_+^n$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La décroissance asymptotique des solutions des équations d'onde non linéaires.* Note (*) de M. **Walter Strauss**, transmise par M. Jean Leray.

Certaines intégrales d'une solution normalisable tendent vers zéro lorsque $|t| \to \infty$, sous des conditions de croissance et de positivité du terme non linéaire.

On considère l'équation

$$\square u = \Delta u - \frac{\partial^2 u}{\partial^2 t} = q u F'(u^2), \tag{1}$$

où F et $q$ sont des fonctions une fois continûment différentiables, $F(s) \geqq 0$ pour $s \geqq 0$, et $q = q(x, t) \geqq 0$, $x = (x^1, x^2, x^3) \in R^3$, $t$ réel. On supposera toujours qu'une solution réelle $u = u(x, t)$ deux fois continûment différentiable soit donnée à support compact comme fonction sur $R^3$ pour tout $t$ réel. On remarquera qu'on peut affaiblir ces hypothèses sur $u$; il ne faut qu'une décroissance suffisamment rapide lorsque $|x| \to \infty$. On ne s'occupe pas ici de l'existence d'une telle solution. Pour un terme non linéaire à croissance au plus comme $u^p$ avec $p < 5$, voir K. Jörgens (1); le cas de $p$ général a été traité par I. E. Segal (à paraître) et par J.-L. Lions (pour des problèmes mêlés aussi).

Théorème. — *Si*

$$E_1(t) = \int [\,|\operatorname{grad}(u)|^2 + u_t^2 + qF(u^2)]\,dx, \qquad E_2(t) = tE_1(t) + 2\int (ru)_r u_t\,dx$$

*et*

$$E_3(t) = -t^2E_1(t) + 2tE_2(t) + \int [\,|\operatorname{grad}(ru)|^2 + r^2u_t^2 + r^2qF(u^2)]\,dx,$$

*alors*

$$E_3(t) \geqq 0$$

*et*

$$E_3(t_2) - E_3(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \int [4tq(2F(u^2) - u^2F'(u^2)) + 2trq_rF(u^2) + (r^2 + t^2)\,q_t F(u^2)]\,dx\,dt.$$

*Les intégrales par rapport à $x$ sont étendues sur $R^3$, et l'on a posé $f_t = \partial f/\partial t$, $f_r = \partial f/\partial r$ et $r = |x|$.*

Pour démontrer le théorème, on multiplie l'équation (1) par

$$[2rtu_r + (t^2 + r^2)\,u_t + 2tu]$$

et, après avoir écrit l'expression résultante en partie comme une divergence, on l'intègre sur la bande $t_1 \leqq t \leqq t_2$. Cette méthode a été utilisée d'une manière semblable par C. S. Morawetz (2) et E. Zachmanoglou (3) pour un problème mêlé pour l'équation d'onde. En fait, les corollaires 1 et 2 ci-dessous sont également valables pour l'équation (1) sans change-

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une classe de fonctions $u(x, y, t)$ harmoniques en $(x, y)$ et satisfaisant l'équation de la chaleur en $(x, t)$.* Note (*) de M. **David V. Widder**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans un Mémoire récent consacré à la Mécanique statistique des vagues de pesanteur, M. J. Kampé de Fériet [1] a employé des intégrales telles que

$$u(x, y, t) = \int_0^\infty e^{-xr^2} \cos tr \cos yr^2 \, \varphi(r) \, dr. \tag{1}$$

Il a observé que cette intégrale est en même temps une transformée de Laplace et une transformée de Fourier et que la fonction $u(x, y, t)$ qu'elle définit est harmonique en $x$, $y$ et satisfait à l'équation de la chaleur en $x$, $t$

$$u_x = u_{tt}. \tag{2}$$

Nous pouvons aussi constater qu'elle est une solution de l'équation des vibrations transversales d'une barre, considérée comme fonction de $y$, $t$ [2]

$$n_{tttt} + u_{yy} = 0.$$

M. Kampé de Fériet soulignait l'intérêt de l'étude de telles intégrales indépendamment de leurs applications statistiques. Nous avons réussi à caractériser plusieurs classes de ces fonctions. Quand la fonction $\varphi(r)$ appartient à une classe assez large, la fonction (1) est la partie réelle d'une fonction analytique de la variable complexe $x + iy$ qui se réduit, quand $y = 0$, à une solution positive de (2), et inversement.

Théorème 1. — *Pour qu'une fonction $u(x, y, t)$ admette la représentation* (1), *$\varphi(r)$ étant positive définie et paire, il faut et il suffit que :*

1° *Pour chaque nombre $t$, $-\infty < t < \infty$, $u(x, y, t)$ soit la partie réelle d'une fonction de $x + iy$, analytique pour $x > 0$ et réelle quand $y = 0$;*

2° *Pour chaque nombre $x > 0$, $u(x, 0, t)$ soit une solution non négative de* (2) *telle que*

$$\int_{-\infty}^{\infty} u(x, 0, t) \, dt < \infty \qquad (x > 0).$$

3°

$$u(x, y, -t) = u(x, y, t) \qquad (x > 0).$$

Nous ne donnons que la démonstration de la suffisance des conditions. Nous partons d'un résultat de notre Mémoire qui va paraître prochainement [3], selon lequel la condition 2° est nécessaire et suffisante pour que

$$u(x, 0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{itr - xr^2} \varphi(r) \, dr,$$

Si l'on remplaçait l'une ou l'autre des fonctions cosinus, dans l'intégrale (1), par sinus on pourrait caractériser, d'une façon semblable, la fonction $u(x, y, t)$ ainsi définie. Nous n'y insistons pas ici.

Nous avons aussi étudié une classe de fonctions $u(x, y, t)$ qui sont harmoniques en $x$, $y$ et qui satisfont à l'équation

$$u_{xx} = u_t$$

au lieu de (2). Bien que ce changement paraisse insignifiant, les résultats en sont tout différents. Nous avons l'intention de les publier prochainement.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. KAMPÉ DE FÉRIET, *Partial differential equations and continuum mechanics*, R. E. Langer, Madison, Wisconsin, 1961, p. 107-136.

(2) H. LAMB, *The dynamical theory of sound*, London, 1931, p. 126.

(3) D. V. WIDDER, *Trans. Amer. Math. Soc.* (sous presse).

hyperharmonique inférieurement bornées, $s$ sur U, satisfaisant aux conditions suivantes : $\liminf_{x \to y} s(x) \geq f(x)$ pour $y \in \partial U$ et si U n'est pas relativement compact, la limite inférieure de $s$ au point d'Alexandroff de X n'est pas négative. Nous poserons $\underline{H}_f = -\overline{H}_{-f}$. Si les fonctions $\overline{H}_f$, $\underline{H}_f$ sont égales et harmoniques, on dit que $f$ est *résolutive*.

LEMME 2. — *Soit* U, *un ouvert*, $y \in \partial U$ *et* $\mathfrak{U}$, *un ultrafiltre sur* U *convergent à y. Nous supposons qu'il existe un système fondamental* $\mathcal{V}$ *de voisinages réguliers de y, tel que pour chaque* $V \in \mathcal{V}$ *il existe une fonction non négative hyperharmonique* $s_V$ *sur* $U \cap V$ *pour laquelle* $\lim_{\mathfrak{U}} s_V = 0$ *et* $\liminf_{x \to z} s_V(x) > 0$ *pour chaque* $z \in U \cap \partial V$. *Soit s une fonction hyperharmonique* (*resp. hypoharmonique*) *sur la trace sur* U *d'un voisinage de y telle que* $\liminf_{x \to y} s(x) = 1$ [*resp.* $\limsup_{x \to y} s(x) = 1$]. *Soit encore f une fonction non négative sur* $\partial U$ *pour laquelle* $\overline{H}_f$ (*resp.* $\underline{H}_f$) *est harmonique et bornée dans un voisinage de y. Alors*

$$\lim_{\mathfrak{U}} \overline{H}_f \leq \Big(\limsup_{\partial U \ni x \to y} f(x)\Big)\Big(\lim_{\mathfrak{U}} s\Big)$$
$$\Big[\text{resp. } \lim_{\mathfrak{U}} \underline{H}_f \geq \Big(\liminf_{\partial U \ni x \to y} f(x)\Big)\Big(\lim_{\mathfrak{U}} s\Big)\Big],$$

*avec les conventions* $0 . \infty = \infty$, $\infty . 0 = 0$.

La démonstration suit l'idée de la démonstration du théorème 22, part IV ([1]).

Nous désignerons par $X_0$ l'ensemble des points $x \in X$, tels que chaque fonction harmonique dans un voisinage de $x$ s'annule en $x$. $X_0$ est fermé et totalement discontinu.

Soit $y \in \partial U$ et $s$, une fonction hyperharmonique (resp. hypoharmonique) sur la trace sur U d'un voisinage de $y$ pour laquelle

$$\liminf_{x \to y} s(x) = 1 \qquad \Big[\text{resp. } \limsup_{x \to y} s(x) = 1\Big].$$

Nous écrirons

$$\sigma^*(y) = \inf_s\Big(\limsup_{x \to y} s(x)\Big) \qquad \Big[\text{resp. } \sigma_*(y) = \sup_s\Big(\liminf_{x \to y} s(x)\Big)\Big],$$
$$A^* = \{ y \in \partial U \mid \sigma^*(y) = 1 \}, \qquad A_* = \{ y \in \partial U \mid \sigma_*(y) = 1 \}.$$

Naturellement, $\partial U - A^* \cap A_* \subset X_0$.

LEMME 3. — *Soient* U, *un ouvert*, $\partial U \neq \emptyset$, *p un potentiel localement borné sur* U, *positif dans un voisinage de chaque point de* $\partial U - X_0$ *et f, une fonction non négative sur* $\partial U$.

*a. Si f est inférieurement semi-continue et si* $\underline{H}_f$ *est harmonique sur* U *et bornée dans un voisinage de chaque point de* $\partial U$, *alors* $\overline{H}_{f\sigma^*} \leq \underline{H}_f$.

*b. Si f est supérieurement semi-continue et si* $\overline{H}_f$ *est harmonique sur* U *et bornée dans un voisinage de chaque point de* $\partial U$ *et si, ou* U *est relativement compact ou bien* U *est un ensemble M. P., alors* $\overline{H}_f \leq \underline{H}_{f\sigma_*}$.

*est négligeable. Si f est une fonction continue sur* $\partial U$ *telle que* $\overline{H}_{|f|}$ *est harmonique sur* U *et bornée dans le voisinage de chaque point de* $\partial U$, *alors f est résolutive.*

Dans l'axiomatique de H. Bauer (²) $X_0$ est vide, et *a fortiori*,

$$\overline{F} \cup (\partial U - A^*) \cup (\partial U - A_*)$$

est vide et ce théorème contient un résultat de H. Bauer [Satz 24 (²)].

(*) Séance du 11 mars 1963.

(¹) M. Brelot, *Lectures on Potential Theory*, Tata Institute of Fund. Research, Bombay, 1960.

(²) H. Bauer, *Math. Ann.*, 146, 1962, p. 1-59.

(³) R. M. Hervé, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 179.

(⁴) J. Hily, *Séminaire Delange-Pisot*, 1962-1963, nº 1; Publication de l'Institut Henri Poincaré.

3. Soit $(S + T)$ hermitienne définie positive, $P + S$ inversible, alors

*a.* $\| (P + S)^{-1} (P - T) \|_{S+T} < 1$ ;

*b.* $\| (P - T) (P + S)^{-1} \|_{S+T} < 1$ si et seulement si $P^* + P + S^* - T$ est définie positive.

APPLICATION AUX MÉTHODES ITÉRATIVES DE RÉSOLUTION DES SYSTÈMES LINÉAIRES. — On considère le système d'équations linéaires

$$Mx = k. \tag{I}$$

1. *Méthode de surcorrection.* — Soit M hermitienne et définie positive, on pose

$$M = D - E - E^*,$$

la méthode de surcorrection consiste à résoudre à partir d'un vecteur $x^{(0)}$ quelconque avec $\omega$ réel à l'aide du processus itératif suivant :

$$(D - \omega E) x^{(n+1)} = [(1 - \omega) D + E^*] x^{(n)} + k. \tag{10}$$

Soit

$$L_\omega = (D - \omega E)^{-1} [(1 - \omega) D + \omega E^*]. \tag{11}$$

On sait ([2]) qu'une condition nécessaire et suffisante pour que la méthode converge est que

$$\rho(L_\omega) < 1 \quad ([3]). \tag{12}$$

On obtient alors :

PROPOSITION 1. — *Si* M *est hermitienne et définie positive, une condition suffisante pour que* $\rho(L\omega) < 1$ *est que* $0 < \omega < 2$ *et* D *soit définie positive.*

On applique le théorème 1 avec $A \equiv (D - \omega E)$ et $B = (1 - \omega) D + \omega E^*$, alors

$$A - B = \omega (D - E - E^*), \tag{13}$$

$$A^* + B = (2 - \omega) D, \tag{14}$$

d'où la proposition.

Cette proposition est à rapprocher du théorème d'Ostrowski.

2. *Méthode des directions alternées.* — Soit

$$M = H + V. \tag{15}$$

Dans la méthode de Douglas, Peaceman et Rachford, on résout

$$\begin{cases} x^{\left(n+\frac{1}{2}\right)} = -(H + W)^{-1} [(V - W) x^{(n)} + k], \\ x^{(n+1)} = -(V + W)^{-1} \left[(H - W) x^{\left(n+\frac{1}{2}\right)} + k\right], \end{cases} \tag{16}$$

W étant choisi pour accélérer la convergence.

La suite $\{x^n\}$ converge vers la solution si $\rho(T_W) < 1$, avec

$$T_W = (V + W)^{-1} (H - W) (H + W)^{-1} (V - W); \tag{17}$$

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un théorème ergodique.*
Note (*) de M. **Octav Onicescu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Soit $\{\Omega, M\}$ une $\sigma$-algèbre de Boole, à mesure finie : $\mathfrak{M}(E) < \infty$, où E est l'élément total de $\Omega$.

Nous appelons fonction-*somme* toute fonction $F(\omega)$ définie sur $\Omega$, à valeurs réelles, additive et absolument continue par rapport à $\mathfrak{M}$ [$\mathfrak{M}(\omega) = 0$ entraîne $F(\omega) = 0$]. Nous savons que ces deux propriétés entraînent la $\sigma$-additivité de $F(\omega)$. On démontre que toute fonction-somme est limite uniforme dans $\Omega$ de fonctions-somme simples qui ont la forme

$$S(\omega) = \sum_{k=1}^{n} a_k \mathfrak{M}(\omega \cap \varpi_k), \tag{1}$$

où $\varpi_k$ ($k = 1, 2, \ldots, l$) constituent une partition propre de l'unité dans $\Omega$

$$\varpi_k \in \Omega, \qquad M(\varpi_k) \neq 0, \qquad \sum_{k=1}^{n} \mathfrak{M}(\varpi_k) = 1.$$

Une fonction *sur-additive* $\mathcal{G}(\omega)$ est, par définition, une fonction absolument continue par rapport à la mesure $M(\omega)$, jouissant, en outre, de la propriété

$$\mathcal{G}(\omega_1 \cup \omega_2) \geqq \mathcal{G}(\omega_1) + \mathcal{G}(\omega_2) \tag{2}$$

pour $\omega_1, \omega_2 \in \Omega$, $\omega_1 \cap \omega_2 = O$. La fonction $H(\omega)$ sera *sous-additive* toutes les fois que, en dehors de l'absolue continuité, elle vérifie l'inégalité

$$H(\omega_1 \cup \omega_2) \leqq H(\omega_1) + H(\omega_2). \tag{3}$$

Une fonction sur-additive et sous-additive à la fois est une fonction-somme.

Nous démontrons les deux propriétés suivantes :

1° La fonction sur-additive $\mathcal{G}(\omega)$ étant donnée, il existe, pour chaque $a$ réel, un unique événement $\theta_a(\in \Omega)$ pour lequel

$$\mathcal{G}(\omega) - a\,\mathfrak{M}(\omega) \leqq 0 \tag{4}$$

pour chaque $\omega \in \Omega$, $\omega \in \theta_a$.

2° La fonction sous-additive $H(\omega)$ étant donnée, il existe, pour chaque $b$ réel, un unique événement $\varphi_b(\in \Omega)$ tel que

$$H(\omega) - b\,\mathfrak{M}(\omega) \geqq 0 \tag{5}$$

pour chaque $\omega \in \Omega$, $\omega \in \varphi_b$.

Nous désignons par *vecteur-somme* toute fonction $F(\omega)$, définie sur $\Omega$ et à valeurs dans un espace de Banach donné $\mathfrak{X}$, limite uniforme de vecteurs-somme simples de la forme (1) où $a_k$ sont des vecteurs déterminés dans $\mathfrak{X}$.

Il est évident que $\overline{L}(\omega)$ aussi bien que $\underline{L}(\omega)$ sont absolument continues par rapport à $\mathfrak{M}(\omega)$, car $\mathfrak{M}(\omega) = 0$ entraîne $s_n(\omega) = 0$, donc aussi bien $\overline{L}(\omega)$ que $\underline{L}(\omega)$ sont nuls.

Remarquons maintenant que la limite supérieure $\overline{L}(\omega)$ est une fonction sous-additive

$$(14) \qquad \overline{L}(\omega_1 \cup \omega_2) \leqq \overline{L}(\omega_1) + \overline{L}(\omega_2) \qquad (\omega_1 \cap \omega_2 = 0)$$

et que la limite inférieure est sur-additive

$$(15) \qquad \underline{L}(\omega_1 \cup \omega_2) \geqq \underline{L}(\omega_1) + \underline{L}(\omega_2) \qquad (\omega_1 \cap \omega_2 = 0).$$

En vertu de la proposition 1, il existe, pour chaque $a$ réel, un événement unique $\theta_a$ pour lequel

$$(16) \qquad \overline{L}(\omega) - a\,\mathfrak{M}(\omega) \leqq 0$$

toutes les fois que $\omega \in \theta_a$ et, en vertu de la proposition 2, pour chaque $b$ un événement $\varphi_b$ tel que

$$(17) \qquad \underline{L}(\omega) - b\,\mathfrak{M}(\omega) \geqq 0$$

quel que soit $\omega \in \varphi_b$.

Les inégalités (16) et (17) nous montrent que

$$T^{-1}\theta_a = \theta_a, \qquad T^{-1}\varphi_b = \varphi_b.$$

Les éléments $\theta_a$ et $\varphi_b$ qui sont uniques sont aussi invariants par rapport à $T^{-1}$.

Par suite, $\chi_{a,b} = \theta_a \cap \theta_b$ est aussi invariant par rapport à $T^{-1}$, car

$$T^{-1}(\theta_a \cap \varphi_b) = T^{-1}(\theta_a) \cap T^{-1}(\varphi_b) = \theta_a \cap \varphi_b.$$

Nous aurons donc, comme il résulte immédiatement de (8), (10) et (11),

$$\overline{L}(\chi_{a,b}) = \underline{L}(\chi_{a,b}) = \mathfrak{M}(\varpi \cap \chi_{a,b}),$$

mais alors les inégalités (16) et (17) deviennent

$$\mathfrak{M}(\omega \cap \chi_{a,b}) - a\,\mathfrak{M}(\chi_{a,b}) \geqq 0,$$
$$b\,\mathfrak{M}(\chi_{a,b}) - \mathfrak{M}(\omega \cap \chi_{a,b}) \geqq 0$$

respectivement. Par addition, nous obtenons

$$(b - a)\,\mathfrak{M}(\chi_{a,b}) \geqq 0.$$

Pour $b - a < 0$, il s'ensuit que

$$\mathfrak{M}(\chi_{a,b}) = 0$$

quels que soient $a$ et $b$.

Les éléments $\omega \in \chi_{a,b}$ pour lesquels

$$\underline{L}(\omega) \leqq b\,\mathfrak{M}(\omega) < a\,\mathfrak{M}(\omega) \leqq \overline{L}(\omega)$$

sont donc tous de mesure nulle.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Construction d'une fonction aléatoire normale presque sûrement lipschitzienne.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Nous nous proposons dans ce qui suit de démontrer le théorème suivant [1] :

Théorème 1. — *a. Étant donnée une fonction aléatoire normale, définie sur $[a, b]$, d'e. m. nulle, de covariance $\Gamma(t, s)$, si pour tous $t$ et $s \in [a, b]$, p. s. :*

$$(1) \qquad |x(t, \omega) - x(s, \omega)| \leqq A(\omega)\,|t - s|^{\alpha},$$

*où $0 < \alpha \leqq 1$ et $A(\omega) \in L^2(\Omega)$, alors on a*

$$(2) \qquad \gamma(t, s) = E[x(t, \omega) - x(s, \omega)]^2 = \Gamma(t, t) - 2\Gamma(t, s) + \Gamma(s, s) \leqq c\,|t - s|^{2\alpha}.$$

*b. Réciproquement, si la covariance $\Gamma(t, s)$ vérifie la condition (2) alors on peut construire une fonction aléatoire normale, $x(t, \omega)$, d'e. m. nulle, de covariance $\Gamma(t, s)$, telle que, p. s. pour tous $t$ et $s \in [a, b]$ et pour tout $\beta < \alpha$, $x(t, \omega) \in \mathrm{Lip}(\beta)$, c'est-à-dire*

$$|x(t, \omega) - x(s, \omega)| \leqq A(\omega)\,|t - s|^{\beta}, \qquad A(\omega) \in L^2(\Omega).$$

Nous démontrons au préalable une propriété du développement de $x(t) \in C_0[0, 1]$ en série de Schauder [2] (B, p. 142-149) et une propriété de certaines covariances.

Théorème 2. — *a. Si $x(t) \in C_0[0, 1] \cap \mathrm{Lip}(\alpha)$ $(0 < \alpha \leqq 1)$, alors les coefficients $\eta_n$ de la série de Schauder vérifient pour tout $\beta < \alpha$*

$$(3) \qquad \sum_{q=1}^{+\infty} 2^{q\beta} \sup_{n \in N_q} |\eta_n| < +\infty.$$

*b. Réciproquement si une suite $\eta_n$ vérifie la condition (3) pour tout $\beta < \alpha$, alors la somme $x(t)$ de la série de Schauder $\in \mathrm{Lip}(\alpha - \varepsilon)$ pour tout $\varepsilon > 0$.*

Théorème 3. — *a. Soit $\Gamma(t, s)$ une covariance continue sur $[0, 1] \times [0, 1]$, nulle sur la frontière, vérifiant la condition (2) et soit $x(t_n, \omega)$ ($t_n \in \mathcal{D}$ ensemble dyadique), la suite de v. a. n., d'e. m. nulle, définie par cette covariance. Pour tout $\beta < \alpha$, on a alors*

$$(4) \qquad \sum_{q, q'=1}^{+\infty} 2^{(q+q')\beta} \sup_{m \in N_{q'}, n \in N_q} |\gamma_{mn}| < +\infty,$$

*où l'on pose*

$$(5) \qquad \gamma_{mn} = E[\eta_n(\omega)\,\eta_m(\omega)],$$

$$(6) \qquad 2\eta_n(\omega) = \xi_{2n}(\omega) - \xi_{2n+1}(\omega),$$

$$(7) \qquad \xi_n(\omega) = x\left[\frac{p+1}{2^{q-1}}, \omega\right] - x\left[\frac{p}{2^{q-1}}, \omega\right].$$

Il résulte donc du théorème 2, de (14) et du critère [B, p. 133, D′] que, p. s., pour tout $\beta < \alpha$,

$$A(\omega) = 2\sum_{q=1}^{+\infty} 2^{q\beta} \sup_{n \in N_q} |\eta_n(\omega)| < +\infty \quad \Rightarrow \quad |x(t, \omega) - x(s, \omega)| \leqq A(\omega)\,|t-s|^{\beta}$$

et

$$A(\omega) \in L^2(\Omega)$$

vue l'inégalité (15). Pour conclure, notons que le passage de $C_0[0, 1]$ à $C[0, 1]$, puis à $C[a, b]$ est immédiat [A, p. 142 (7.3)].

4. Il est clair que si $x(t) \in \mathrm{Lip}(\alpha)$, on a

$$(16) \qquad \left| x(t) - 2x\left(\frac{t+s}{2}\right) + x(s) \right| \leqq c\,|t-s|^{\alpha}.$$

De même, il résulte de l'inégalité

$$E[a(\omega) + b(\omega)]^2 \leqq 2[E(a^2(\omega) + b^2(\omega))]$$

que si $\Gamma(t, s)$ vérifie la condition (2), on a

$$(17) \qquad \varphi(t, s) = E\left[x(t, \omega) - 2x\left(\frac{t+s}{2}, \omega\right) + x(s, \omega)\right]^2 \leqq c\,|t-s|^{2\alpha}.$$

Réciproquement :

Corollaire 1 ([3]). — *Si $x(t)$ continue vérifie* (16),

$$x(t) \in \mathrm{Lip}(\alpha - \varepsilon), \quad \forall \varepsilon > 0.$$

Corollaire 2. — *Si* (17) *est vérifiée par $\Gamma(t, s)$ continue $\Gamma(t, s)$ vérifie la condition* (2) *en y remplaçant $\alpha$ par $\alpha - \varepsilon$ pour tout $\varepsilon > 0$.*

En effet, (16) et (17) impliquent respectivement (8) et (9), la conclusion découle alors directement des théorèmes 2 *b* et 3 *b*.

Le corollaire 2 nous permet de confronter les résultats de [A] avec ceux de M. Loève ([4]).

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) Les abréviations (e. m., p. s., etc.) sont celles de notre Note : J. Delporte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3115 que nous désignerons par [A].

([2]) Pour les méthodes et notations, nous renvoyons à : J. Kampé de Fériet, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 119-163. Nous désignons ce Mémoire par [B].

([3]) Un résultat plus précis a été prouvé par A. Zygmund, *Trigonometrical Series*, 1, p. 42 et 43, 2e éd., 1959, Cambridge University Press :

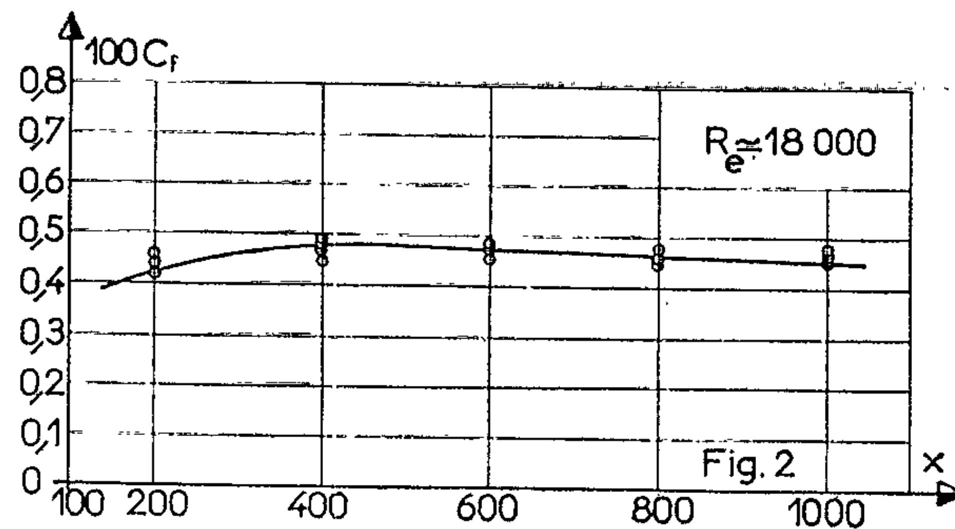
Si $\alpha < 1$ et si $x(t)$ vérifie la condition (16), $x(t) \in \mathrm{Lip}(\alpha)$;

Si $\alpha = 1$, $x(t)$ continue vérifie

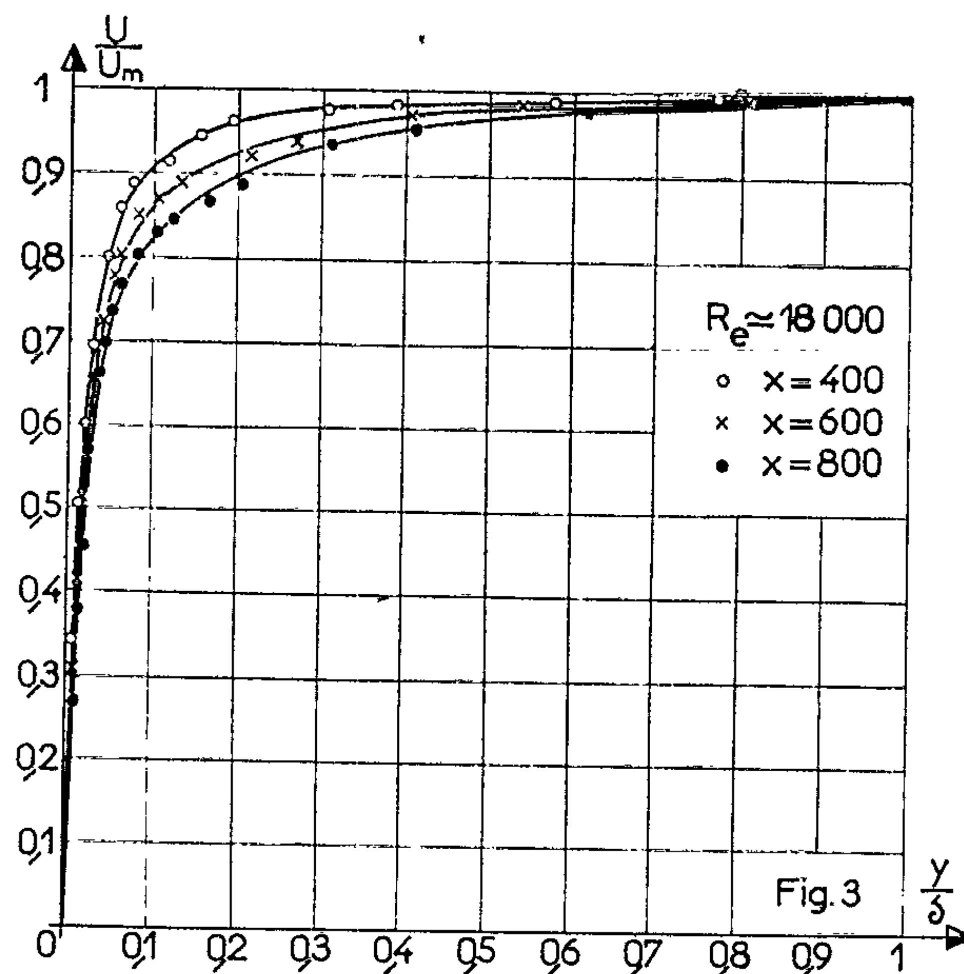
$$|x(t) - x(s)| \leqq A\,|t-s|.\big|\,|\log|t-s|\,| + 1\big|.$$

([4]) M. Loève, *in* P. Lévy, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, Gauthier-Villars, Paris, 1948, p. 329-331.

Le profil de vitesses pour la portion de fluide comprise entre la paroi et l'ordonnée $\delta$ où la vitesse est $U_m$ évolue d'une abscisse à l'autre (*fig.* 3). La vitesse $U_m$ décroît avec $x$ bien qu'aucun gradient de pression ne soit




associé à cette décélération. Cette évolution peut être globalement représentée par le paramètre de forme classique H qui croît avec l'abscisse $x$ de 1,31 à 1,33. La courbe $C_f$ tracée précédemment englobe aussi les faibles variations du paramètre H.




Dans le cadre des hypothèses sur la couche limite l'élimination de la composante V entre l'équation du mouvement

$$U\frac{\partial U}{\partial x} + V\frac{\partial U}{\partial y} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial \tau}{\partial y}$$

et l'équation de continuité permet de déduire la tension $\tau$ entre filets fluides à partir du profil moyen des vitesses $U(xy)$. Dans le cadre d'une hypothèse d'affinité valable pour l'ensemble du jet : $U/U_m = g(y/y_2)$ on

Pour rendre compte de l'évolution en fonction de $x$ des dimensions de cette zone fluide, il faut admettre que

$$\frac{C_f}{2} - \frac{C_{f_1}}{2} > \frac{C_f}{2} \quad (fig. 5),$$

sous réserve que la planéité de l'écoulement soit bien vérifiée.

L'examen des figures 4 et 5 montre que la contrainte tangentielle entre filets fluides n'est pas nulle au voisinage de la vitesse maximale, ce qui infirme une relation de la forme

$$\frac{\tau}{\rho} = \varepsilon \frac{dU}{dy},$$

où $\varepsilon$ resterait fini [(1), (5), (6)] (*fig.* 4).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. MATHIEU et AL. TAILLAND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3736.

(2) A. SIGALLA, *Experimental data on turbulent wall jets* (*Aircraft Engineering*, mai 1958).

(3) H. LUDWIEG et W. TILLMAN, *N. A. C. A. Tech. Memo.*, n° 1 285, 1950.

(4) J. MATHIEU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2713.

(5) P. BRADSHAW et M. T. GÉE, *Turbulent wall jets with and without an External stream* (*Reports and memoranda*, n° 3 252, juin 1960; publié primitivement A. R. C. 22.008).

(6) P. BRADSHAW et E. M. LOVE, *The normal impingement of a circular air jet on a flat surface* (*Aeronautical Research Council, Reports and memoranda*), 1961.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble et Laboratoire de Mécanique des Fluides, École Centrale Lyonnaise.*)

$$(6)\quad \begin{cases} \mathcal{A}_{\pm} = -(\mathrm{A}^2 + \mathrm{M}^2 - 1) - \dfrac{\lambda^2 \mathrm{A}^4 (\mathrm{M}^2 - 2)}{\mathrm{R}_{\mathrm{M}}^2} \pm \mathrm{R}_1 \pm \dfrac{\lambda^2 \mathrm{A}^4 \mathrm{M}^2 (\mathrm{M}^2 - \mathrm{A}^2 + 1)}{\mathrm{R}_1 \mathrm{R}_{\mathrm{M}}^2}, \\ a_1 = \left[ 2\left( 1 + \dfrac{\lambda^2 \mathrm{A}^4}{\mathrm{R}_{\mathrm{M}}^2} \right) \right]^{-1}, \\ \mathcal{R}_{\pm} = +\sqrt{\dfrac{1}{2}\left(\sqrt{\mathcal{A}_{\pm}^2 + \mathcal{B}_{\pm}^2} + \mathcal{A}_{\pm}\right)}, \qquad \mathcal{S}_{\pm} = \sqrt{\dfrac{1}{2}\left(\sqrt{\mathcal{A}_{\pm}^2 + \mathcal{B}_{\pm}^2} - \mathcal{A}_{\pm}\right)}; \end{cases}$$

$$(7)\qquad r_{\pm} = \mp |\lambda| \sqrt{a_1} (\mathcal{R}_{+} + i\mathcal{S}_{+}), \quad s_{\pm} = \mp |\lambda| \sqrt{a_1} (\mathcal{R}_{-} + i\mathcal{S}_{-}).$$

La solution générale du système (2), (3) s'écrit :

$$(8)\quad \begin{cases} u(x, y\pm) = \dfrac{1}{\mathrm{A}^2} \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \dfrac{r_{\pm}^2 + \mathrm{M}^2\lambda^2}{i\lambda(r_{\pm}^2 - \beta^2\lambda^2)} \mathrm{C}_{\pm}(\lambda)\, e^{r_{\pm} y} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{s_{\pm}^2 + \mathrm{M}^2\lambda^2}{i\lambda(s_{\pm}^2 - \beta^2\lambda^2)} \mathrm{D}_{\pm}(\lambda)\, e^{s_{\pm} y} \right] e^{-i\lambda x}\, d\lambda + \dfrac{\partial\varphi}{\partial x}, \\ v(x, y\pm) = \dfrac{1}{\mathrm{A}^2} \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \dfrac{r_{\pm}}{r_{\pm}^2 - \beta^2\lambda^2} \mathrm{C}_{\pm}(\lambda)\, e^{r_{\pm} y} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{s_{\pm}}{s_{\pm}^2 - \beta^2\lambda^2} \mathrm{D}_{\pm}(\lambda)\, e^{s_{\pm} y} \right] e^{-i\lambda x}\, d\lambda + \dfrac{\partial\varphi}{\partial y}, \\ h_x(x, y\pm) = -\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \dfrac{r_{\pm}}{r_{\pm}^2 - \lambda^2} \mathrm{C}_{\pm}(\lambda)\, e^{r_{\pm} y} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{s_{\pm}}{s_{\pm}^2 - \lambda^2} \mathrm{D}_{\pm}(\lambda)\, e^{s_{\pm} y} \right] e^{-i\lambda x}\, d\lambda + \dfrac{\partial\psi}{\partial x}, \\ h_y(x, y\pm) = -\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \dfrac{i\lambda}{r_{\pm}^2 - \lambda^2} \mathrm{C}_{\pm}(\lambda)\, e^{r_{\pm} y} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{i\lambda}{s_{\pm}^2 - \lambda^2} \mathrm{D}_{\pm}(\lambda)\, e^{s_{\pm} y} \right] e^{-i\lambda x}\, d\lambda + \dfrac{\partial\varphi}{\partial y}, \\ \mathbf{v} = \mathbf{v}_{\mathrm{P}} + \operatorname{grad}\varphi, \qquad \mathbf{h} = \mathbf{h}_{\mathrm{R}} + \operatorname{grad}\psi. \end{cases}$$

La solution avec le signe + est valable dans le demi-plan supérieur ($y > 0$) et celle avec le signe — est valable dans le demi-plan inférieur. La solution donnée est, de même, prolongée sur l'axe $Ox$. Les fonctions $\mathrm{C}_{\pm}(\lambda)$, $\mathrm{D}_{\pm}(\lambda)$ sont provisoirement indéterminées, et les fonctions $\varphi$ et $\psi$, qui déterminent la partie potentielle des champs, satisfont aux équations suivantes :

$$(9)\qquad (1 - \mathrm{M}^2)\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} = 0, \qquad \Delta\psi = 0, \qquad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

L'équation à laquelle satisfait la fonction $\varphi$ coïncide avec l'équation de Glauert-Prandtl au cas des mouvements subsoniques et avec l'équation d'Ackeret au cas des mouvements supersoniques. Les deux fonctions ne sont pas indépendantes. Nous avons

$$(10)\qquad \left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{y=0\pm} = -\left.\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right|_{y=0\pm}.$$

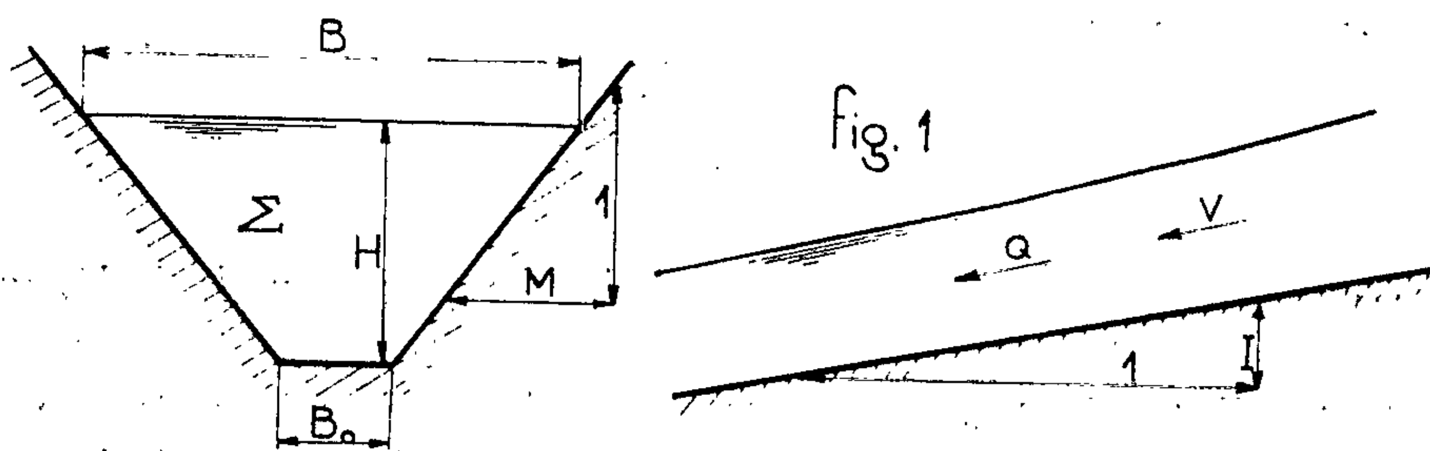
3. *Le problème aux limites.* — Les conditions aux limites s'écrivent dans l'absence des courants de surface

$$(11)\qquad v_{\mathrm{P}}(x, 0\pm) + \left.\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right|_{y=0\pm} = \mathrm{Y}'(x) \qquad (-1 \leqq x \leqq 1),$$

HYDRAULIQUE. — *Similitude superdistordue des phénomènes transitoires dans les canaux prismatiques à profil trapézoïdal.* Note de M. **Jacques Carpentier**, transmise par M. Léopold Escande.

*Introduction.* — Deux canaux semblables dans une similitude distordue normale ont même fruit des berges. Moyennant certaines approximations, cette condition n'est pas nécessaire.

*Notations.* — Les schémas ci-après indiquent le sens des paramètres géométriques (*fig.* 1).




Nous avons de plus les paramètres :

$g$, accélération de la pesanteur;

C, célérité d'une onde superficielle;

K, coefficient de Strickler du canal;

T, temps;

R, rayon hydraulique.

*Relations entre les paramètres.* — Les relations entre les paramètres géométriques sont :

$$\Sigma = \mathrm{H}(\mathrm{B}_0 + \mathrm{MH}), \tag{1}$$

$$\mathrm{R} = \frac{\Sigma}{\mathrm{B}_0 + 2\mathrm{H}\sqrt{1 + \mathrm{M}^2}}, \tag{2}$$

$$\mathrm{B} = \mathrm{B}_0 + 2\mathrm{MH}. \tag{3}$$

Les équations se rapportant à l'écoulement transitoire sont :

$$\mathrm{Q} = \Sigma\mathrm{V}, \tag{4}$$

$$\mathrm{C} = \sqrt{g\frac{\Sigma}{\mathrm{B}}}, \tag{5}$$

$$\mathrm{D} = g\Sigma\left(\mathrm{I} - \frac{\mathrm{V}^2}{\mathrm{K}^2\mathrm{R}^{\frac{4}{3}}}\right), \tag{6}$$

$$d\mathrm{X} = (\mathrm{V} \mp \mathrm{C})\,dt, \tag{7}$$

$$d\Sigma(\mathrm{V} + \mathrm{C}) - d\mathrm{Q} + \mathrm{D}\,d\mathrm{T} = 0. \tag{8}$$

*Étude en valeurs adimensionnelles des phénomènes.* — Les lettres majuscules représenteront les valeurs dimensionnelles, les minuscules les valeurs adimensionnelles.

(22) $$(6) \rightarrow c = \sqrt{\frac{\sigma}{b}},$$

avec

(23) $$v = \frac{V}{\sqrt{g \frac{a B_0}{M}}},$$

(23′) $$g = 1;$$

(24) $$(7) \rightarrow dx = (v \pm c)\, dt,$$

avec

(25) $$x = \frac{XIM}{a B_0};$$

(26) $$(8) \rightarrow d\sigma (v \mp c) \quad dq + J\, dt = 0,$$

avec

(27) $$t = \frac{TIM}{a B_0} \sqrt{g \frac{a B_0}{M}}.$$

Le canal adimensionnel est donc un canal fictif soumis à une accélération de pesanteur unité, sa pente est 1, le fruit de ses berges est $a$, les autres paramètres étant donnés par les relations (11), (12), (15), (17), (19), (21), (23), (25) et (27).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse.*)

— les valeurs de $\xi$ et $\eta$ et de leurs dérivées en $O_1$ dans la première zone;
— la valeur de $\sigma$ le long de $OO_1$.

Comme les points $OO_1O_2$ sont très rapprochés, nous avons admis :
$p_1 = 0$;
$\sigma_{O_1} = \sigma_{O_2}$, valeur constante le long du profil du talus et aussi constante le long de $OO_1$.

A partir de là, nous calculons en $O_1$ (zone II) les dérivées d'ordre 1, 2, 3; d'où l'équation de la ligne de discontinuité et les valeurs de $\xi$ et $\eta$ :

$$(2)\quad \begin{cases} v_1 = v_{O_1} + \left(\dfrac{dv}{du}\right)_{O_1} u_1 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{d^2v}{du^2}\right)_{O_1} u_1^2 + \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{d^3v}{du^3}\right)_{O_1} u_1^3, \\ \xi = \xi_{O_1} + \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial u}\right)_{O_1} u_1 + \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial v}\right)_{O_1} v_1 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial u^2}\right)_{O_1} u_1^2 + \left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial u\,\partial v}\right)_{O_1} u_1 v_1 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\xi}{\partial v^2}\right)_{O_1} v_1^2, \\ \eta = \eta_{O_1} + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial u}\right)_{O_1} u_1 + \left(\dfrac{\partial\eta}{\partial v}\right)_{O_1} v_1 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial u^2}\right)_{O_1} u_1^2 + \left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial u\,\partial v}\right)_{O_1} u_1 v_1 + \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\partial^2\eta}{\partial v^2}\right)_{O_1} v_1^2. \end{cases}$$

Nous calculons ensuite toutes les dérivées en $O_2$, en effectuant un développement limité sur le segment $O_1O_2$; d'où l'équation de la ligne de parement OB :

$$(3)\qquad v_2 = v_{O_2} + \left(\frac{dv}{du}\right)_{O_2} u_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2v}{du^2}\right)_{O_2} u_2^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3v}{du^3}\right)_{O_2} u_2^3.$$

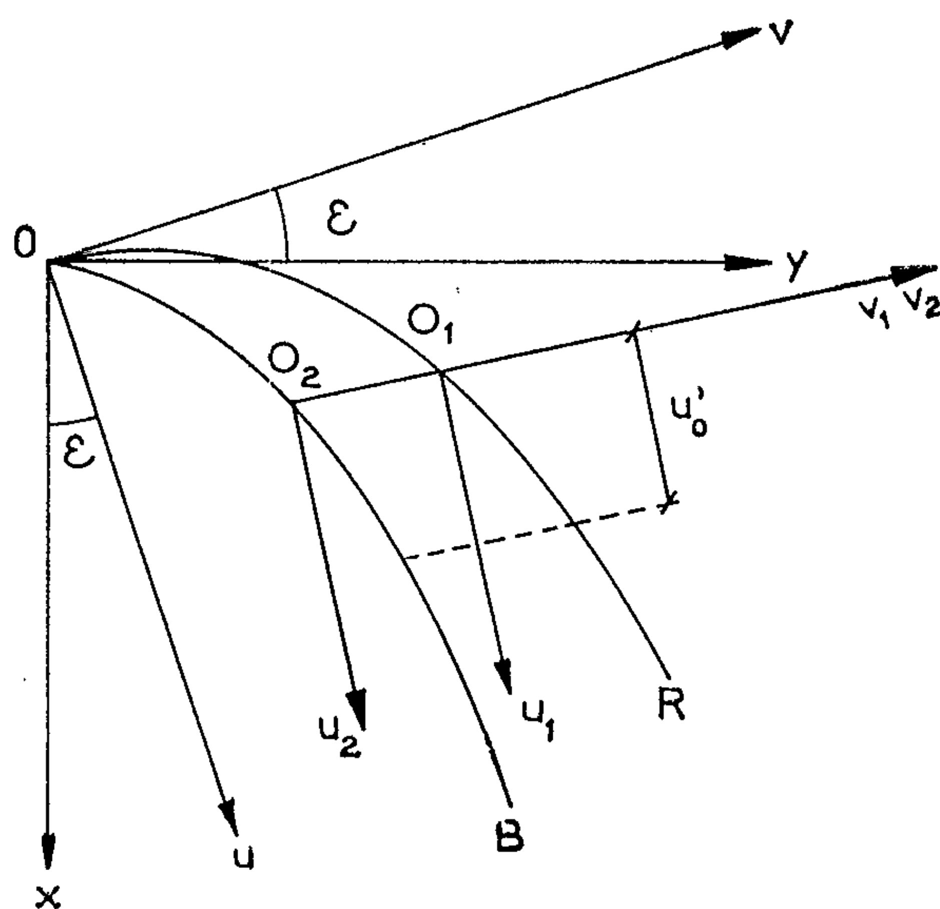



Fig. 2.

Les solutions données ci-dessus ne sont valables que pour les valeurs de $u$ inférieures au rayon de convergence R; nous admettons qu'il est égal à celui déterminé dans la première zone [*cf.* ([3])].

A partir d'une valeur $u'_0 < R$ (*fig.* 2), nous effectuons un prolongement analytique à partir des points $O'_1$ et $O'_2$ (*fig.* 2).

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité asymptotique d'une équation non linéaire aux différences finies d'ordre m.* Note (*) de MM. **Pierre Vidal** et **Stefan Wengrzyn**, transmise par M. Charles Camichel.

Le présent travail donne, grâce à l'utilisation d'une fonction convenable de Ljapunov, une démonstration mathématique rigoureuse du critère de stabilité d'un système non linéaire échantillonné, régi par une équation aux différences finies d'ordre $m$. Ces résultats généralisent aux systèmes d'ordre $m$ la condition trouvée pour les systèmes du deuxième ordre ([1]).

1. *Condition suffisante de stabilité asymptotique.* — Soit l'équation d'ordre $m$, aux différences finies, à coefficients $f_1, \ldots, f_m$ non linéaires

$$x_{n+m} + f_1 x_{n+m-1} + \ldots + f_m x_n = 0. \qquad (1)$$

Les coefficients $f_1, \ldots, f_m$ sont des fonctions de $x_{n+m-1}, \ldots, x_n$ et de $n$. Supposons le point d'équilibre défini par

$$x_{n+m-1} = \ldots = x_n = 0$$

ramené par un changement convenable de variable à l'origine. La fonction

$$V = \sum_{N}^{n+m-1} (1-\varepsilon)\,|x_k| - \sum_{N}^{n+m-2} |f_1|.|x_k| - \ldots - \sum_{N}^{n-1} |f_m|.|x_k| \qquad (2)$$

est une fonction de Ljapunov, si $n$ étant supérieur à N, il est possible de trouver un nombre $\varepsilon$ positif tel que l'inégalité

$$\varepsilon < 1 - \sum_{i=1}^{m} |f_i| \qquad (3)$$

soit vérifiée.

*a.* La fonction V est toujours positive. Posons

$$V' = \sum_{N}^{n+m-1} |x_k|\,[1 - \varepsilon - |f_1| - \ldots - |f_m|].$$

Si la relation (3) est remplie, la fonction V′ est positive, et *a fortiori* la fonction V qui lui est toujours supérieure

$$V = V' + \sum_{n+m-2}^{n+m-1} |f_1|.|x_k| + \ldots + \sum_{n-1}^{n+m-1} |f_m|.|x_k|.$$

*b.* La différence finie $\Delta V$ est toujours négative. En effet,

$$\Delta V = |x_{n+m}|(1-\varepsilon) - |f_1|.|x_{n+m-1}| - \ldots - |f_m|.|x_n|.$$

asymptotique non linéaire, et le domaine A de stabilité linéaire croît. Les auteurs cherchent les conditions liant les coefficients $f_1, \ldots, f_m$, permettant de conclure à la stabilité dans le domaine C.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1672.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse,
2, rue Camichel, E.N.S.E.E.H.T., Toulouse*
et *Chaire de Théorie de régulation de l'École Polytechnique de Silésie,
Ul. Katowicka 10, Gliwice, Pologne.*)

Pour $m = 1$, $n = i$, $a = 1$, $b = 0$, on trouve ainsi que

$$\xi = 1, \qquad \left(1 - \frac{k^2}{r^2}\right)\gamma = \left(\frac{r-k}{r+k}\right)^2, \qquad \gamma = \frac{1 - \frac{k}{r}}{\left(1 + \frac{k}{r}\right)^3},$$

et la métrique obtenue est équivalente à celle de Schwarzschild.

Lorsque $3m^2 = 4$, enfin, $\sin\varphi/\sin\varphi_0$ doit être remplacé par

$$1 + a\,\mathrm{L}\,\frac{r-k}{r+k}, \qquad \text{avec} \quad a = \mathrm{C^{te}}.$$

4. Pour $h$ infini, les conditions qui déterminent $\gamma$ et $\xi$ sont toutes deux imposées à $\gamma\xi$ et satisfaites si

$$\left(1 - \frac{k^2}{r^2}\right)\gamma\xi = \left(\frac{r-k}{r+k}\right)^{\frac{\pm 4}{\sqrt{3}}}.$$

Pour toute valeur déterminée de $h$, il vient d'ailleurs, si l'on pose $\eta = \xi/(1 - k^2/r^2)$ :

$$\frac{\left(\dfrac{d\mathrm{L}\xi}{dr}\right)^2}{1 + \dfrac{\xi^2}{h^2}} + \left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi}{\eta}\right)\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{r^8}{\eta^3\gamma^3}\right)$$
$$= \left(\frac{7}{4} - \frac{\xi^2}{4h^2}\right)\left(\frac{d\mathrm{L}\eta}{dr}\right)^2 + \left(\frac{3}{4} - \frac{\xi^2}{4h^2}\right)\left(\frac{d\mathrm{L}\gamma}{dr}\right)^2 + \left(\frac{3}{2} + \frac{\xi^2}{2h^2}\right)\frac{d\mathrm{L}\eta}{dr}\,\frac{d\mathrm{L}\gamma}{dr}$$

et

$$\xi^2\left[\frac{\Delta\eta}{\eta} + \frac{\Delta\gamma}{3\gamma} - \left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi}{\eta}\right)\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{r^4}{\eta^3\gamma}\right)\right] = h^2\left[-\Delta\mathrm{L}(\eta\gamma) + \left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi}{\eta}\right)\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{r^2}{\eta\gamma}\right)\right],$$

ainsi que

$$\frac{-2\mathrm{K}_0\xi^2\mathrm{F}^2}{\eta\gamma} = 3\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\sqrt{\frac{\gamma\xi^2}{\eta}}\right)^2 + \left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\sqrt{\frac{\eta\xi^2}{\gamma}}\right)^2 - 4\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi}{\eta}\right)\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi r^2}{\eta}\right)$$

et

$$\frac{\mathrm{K}_0\rho}{\eta\gamma\xi} = -2\sqrt{\gamma}\,\Delta\sqrt{\frac{1}{\gamma}} - \frac{3}{2}\left(\frac{d\mathrm{L}\eta}{dr}\right)^2 + 3\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{\xi}{\eta}\right)\left(\frac{d}{dr}\mathrm{L}\frac{r}{\eta}\right),$$

chacun des crochets de la seconde équation étant nul lorsque $\mathrm{K}_0\xi^3\mathrm{F}^2 + g^{\alpha\beta}\xi_{;\alpha;\beta}$ est égal à $\mathrm{K}_0\rho/3$ ou $\mathrm{K}_0\rho$, respectivement, et les densités scalaires d'énergie massique et d'électricité $\rho$ et $\mu$ étant nécessairement nulles lorsque ces deux crochets sont nuls (auquel cas la première équation, valable seulement pour $h$ déterminé, n'est en principe plus vérifiée).

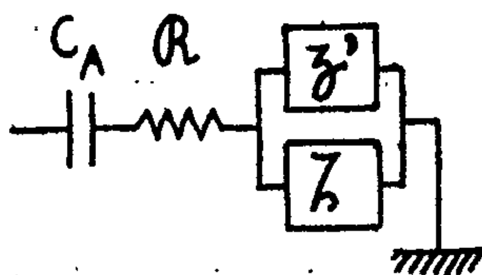
(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1933.

(*École Nationale Supérieure du Génie Maritime.*)

frontale du poreux; $\zeta$ la pseudo-impédance des pores; la pseudo-impédance totale (aux bornes de la cellule)

$$Z = \mathcal{R} + (iC_A\omega)^{-1} + \left(\frac{1}{z'} + \frac{1}{\zeta}\right)^{-1}.$$




Pour calculer $\zeta$, on supposera une porosité uniforme P, avec, par centimètre carré, N pores cylindriques de rayon moyen $r$. Chaque pore est analogue à un fragment de câble de transmission, de résistance et capacité réparties R et C, fermé sur une pseudo-impédance de Grahame $\zeta_G$ correspondant à la zone active terminale du pore (ménisque); cette zone étant très localisée, le champ électrique y est probablement assez uniforme pour que les éléments faradiques $R_s$ et $C_s$ (en série) puissent encore s'exprimer par des fonctions simples de $(\omega)^{-1/2}$; la capacité $C_e$ de couche double est placée en parallèle ([1]). On trouvera en ([2]) l'expression de la pseudo-impédance d'un pore à la pulsation $\omega$ (en posant $p = i\,\omega$)

$$\zeta_p = \sqrt{\frac{R}{Cp}}\,\frac{\gamma\,\mathrm{ch}\,\lambda l + \mathrm{sh}\,\lambda l}{\gamma\,\mathrm{sh}\,\lambda l + \mathrm{ch}\,\lambda l},$$

où

$$\lambda = \sqrt{RCp}, \qquad \gamma = \zeta_G\sqrt{\frac{Cp}{R}}.$$

$l$, longueur du pore $= q\,e$, avec $e$, épaisseur de la couche d'arrêt ([3]) et $q$, facteur de tortuosité. On supposera dans la suite que $l$ est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger les termes d'ordre $> 1$ dans le développement des fonctions hyperboliques. Il en résulte

$$\zeta_p(\omega) = sN\zeta = [Rl + \zeta_G(\omega)][1 + ilC\omega\zeta_G(\omega)]^{-1}$$

et

$$Z = \mathcal{R} - \frac{i}{C_A\omega} + \frac{1}{s}\left[iC_f\omega + N\left(\frac{1 + ilC\omega\zeta_G}{Rl + \zeta_G}\right)\right]^{-1},$$

avec

$$\frac{1}{\zeta_G} = iC_e\omega + \left(R_s + \frac{1}{iC_s\omega}\right)^{-1}.$$

Il existe un certain nombre de relations entre les paramètres

$$C_f = \Gamma\left[1 + \frac{P}{q}\right], \qquad C = 2\pi r\Gamma, \qquad C_e = kr\Gamma, \quad R = \frac{\rho}{\pi r^2}, \qquad P = N\pi r^2,$$

où $\Gamma$, $k$, $\rho$, sont respectivement la capacité spécifique de couche double, l'épaisseur effective du ménisque et la résistivité de l'électrolyte; $q$ est

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la susceptibilité magnétique à haute température de l'oxysulfure d'uranium* UOS. Note (*) de MM. **Yves Ayant, Élie Belorizky** et **Jean Rosset**, transmise par M. Louis Néel.

A haute température, la courbe expérimentale ($\chi T$, fonction de T) de UOS montre l'existence de deux domaines de température pour lesquels on a une loi de Curie. On interprète ce fait par un blocage du moment magnétique orbital de l'ion par le champ cristallin de symétrie quadratique.

Récemment, une étude de la structure et des propriétés magnétiques de l'oxysulfure d'uranium UOS a été faite par Bertaut, Pauthenet et Ballestracci [1]. UOS est antiferromagnétique avec une température de Néel $T_N = 55^\circ K$. Les mesures de susceptibilité ont été faites entre 2,5 et 1 100°.

Dans le domaine des hautes températures, l'influence des couplages entre moments est faible et il est possible de faire une étude en considérant chaque ion individuellement. Dans la région paramagnétique, si nous adoptons une représentation $\chi T$ fonction de T donnant la variation de la susceptibilité en fonction de la température, les mesures de Pauthenet montrent qu'il y a deux parties rectilignes, la première entre 140 et 440°K correspondant à une constante de Curie $C_1 = 0,62$ et la deuxième entre 650 et 1 100°K, correspondant à $C_2 = 0,9$ (*fig.* 1).

La symétrie est quadratique; au point de vue du champ cristallin, tous les sites uranium sont équivalents, chaque ion $U^{4+}$ ayant pour voisins quatre atomes d'oxygène à 2,33 Å, quatre atomes de soufre à 2,91 Å et un atome de soufre à 2,97 Å. La partie impaire du potentiel créé par les quatre ions O ou les quatre ions S ne comptant pas au premier ordre du calcul des perturbations, nous pouvons remplacer le potentiel $V(\vec{r})$ par $[V(\vec{r}) + V(-\vec{r})]/2$.

En complétant les quatre oxygènes par quatre oxygènes fictifs obtenus par symétrie par rapport à l'ion $U^{4+}$, on obtient un cube presque parfait; si l'on fait de même pour les quatre soufres situés dans le même plan, on obtient un cube aplati suivant l'axe des $z$; mais cette perturbation tétragonale assez forte est compensée en partie par le potentiel axial créé par le dernier soufre. On a donc un potentiel de symétrie cubique auquel s'ajoute une perturbation tétragonale.

L'ion $U^{4+}$ libre a pour fondamental un niveau $^3H_4$ en admettant un couplage de Russel Saunders. Sous l'action du champ cristallin cubique, supposé assez faible devant le couplage fin, ce niveau se décompose en quatre niveaux dont le fondamental appartient à la représentation $\Gamma_5$ d'ordre 3 du groupe du cube. Les vecteurs propres associés à ce niveau sont dans la base $|J, M_J\rangle$ $(J = 4)$ :

$$\|\pm 1\rangle = \pm\left(\frac{7}{8}\right)^{\frac{1}{2}} |\pm 3\rangle \mp \left(\frac{1}{8}\right)^{\frac{1}{2}} |\mp 1\rangle; \qquad \|0\rangle = \frac{|2\rangle - |-2\rangle}{\sqrt{2}}.$$

à l'écart entre le doublet et singulet, on a une deuxième loi de Curie $\chi T = C_1 T + \alpha_1$. Si l'on refait la théorie précédente en tenant compte uniquement des deux niveaux du doublet, on arrive à $C_1 = 0{,}5$, valeur notablement inférieure à la valeur expérimentale. Mais il faut tenir compte du fait que la perturbation tétragonale mélange les états $\| i \rangle$ avec les états propres des niveaux supérieurs. Les états propres du doublet deviennent

$$\overline{\| \pm 1 \rangle} = \| \pm 1 \rangle + A \sum_{\Gamma_{n_i} \neq \Gamma_5} \frac{\| \Gamma_{n_i} \rangle \langle \Gamma_{n_i} \| J_z^2 \| \pm 1 \rangle}{E(\Gamma_5) - E(\Gamma_{n_i})}$$

$$= \frac{\pm \sqrt{7}\left(1 - \frac{A}{120}\right) | \pm 3 \rangle \mp \left(1 + \frac{7A}{120}\right) | \pm 1 \rangle}{\left[7\left(1 - \frac{A}{120}\right)^2 + \left(1 + \frac{7A}{120}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

Les $\| \Gamma_{n_i} \rangle$ sont les états propres du potentiel cubique et $E(\Gamma_{n_i})$ l'énergie du niveau associé. Il est possible de recalculer $C_1$ avec ces nouveaux états propres et d'ajuster notre paramètre A ; si l'on prend $A = -5$, on obtient

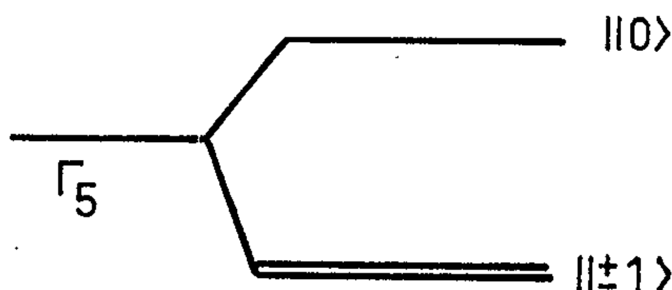



Fig. 2.

$C_1 = 0{,}61$. Remarquons que notre état propre $\| 0 \rangle$ est lui aussi modifié; si l'on calcule $C_2$ dans les nouveaux états, on obtient un léger abaissement ($C_1 = 0{,}98$).

Nous voyons sur la courbe expérimentale que la région où s'effectue la transition entre les deux lois de Curie se situe aux environs de 500°K, ce qui donne pour A une valeur de 125°K.

*Conclusion.* — Nous avons interprété l'existence et la valeur des deux constantes de Curie aux hautes températures. Aux basses températures, le problème est compliqué par les interactions d'échange entre porteurs de moments; nous nous proposons d'étudier ce domaine à l'aide de la théorie quantique des ondes de spin en suivant un modèle analogue à celui proposé par Ziman en 1952 et en utilisant les résultats déjà obtenus par M. F. Bertaut ([1]).

(*) Séance du 7 janvier 1963.

([1]) R. Ballestracci, E. F. Bertaut et R. Pauthenet, *J. Phys. Chem. Sol.*, novembre 1962.

([2]) Y. Ayant et E. Belorizky, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 461.

([3]) Hutchinson et Candela, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 707.

(*Laboratoire de Physique générale, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

La recherche de solution T. E. M. ($\varepsilon_Z = 0$) conduit alors à trouver que la composante polarisée circulairement à droite de l'onde se propage avec un coefficient de propagation différent de celui de l'onde polarisée à gauche, le milieu ayant pour chaque onde un coefficient diélectrique scalaire apparent donné par :

$$\varepsilon_Z = \varepsilon - \frac{ne^2}{m^* \omega} \frac{1}{\omega \pm \omega_c - \dfrac{j}{\tau}},$$

le signe $\pm$ dépendant du type de polarisation. Dans les hypothèses :

$\omega_c \gg \omega$ (fréquence inférieure à la fréquence cyclotron);

$\omega_c \gg 1/\tau$ (temps de relaxation grand devant la période cyclotron),

$$\frac{ne^2}{m^* \omega \omega_c} \gg \varepsilon,$$

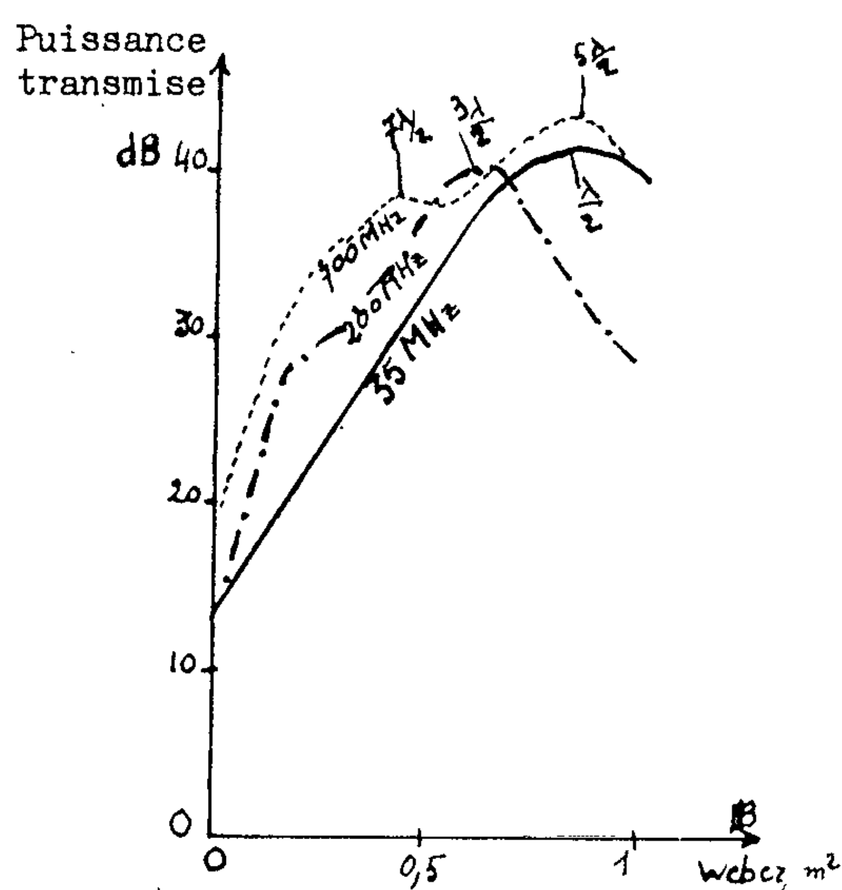



Fig. 1.

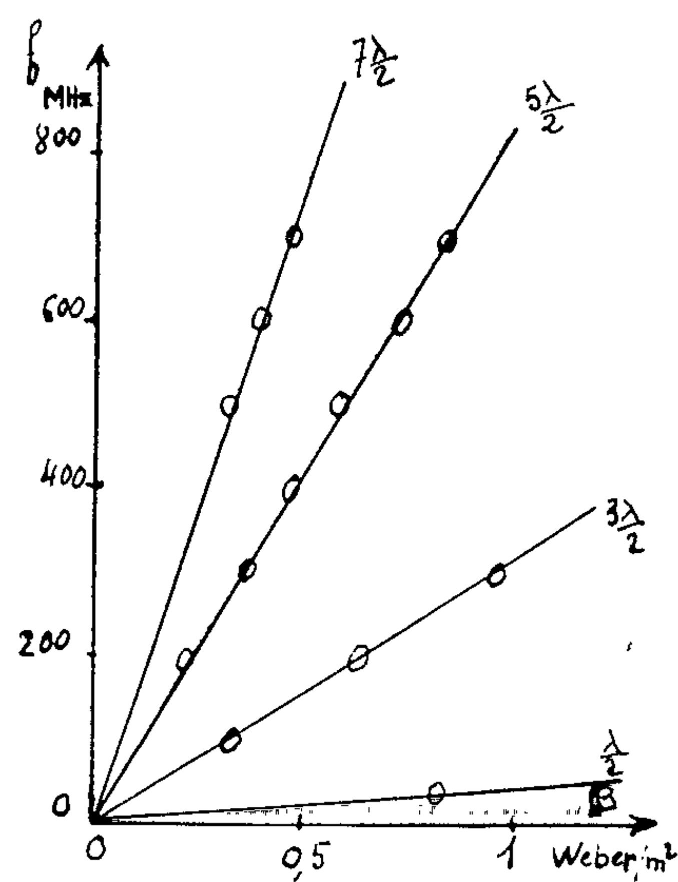



Fig. 2.

la constante diélectrique est $> 0$ ou $< 0$ avec la même valeur absolue. Autrement dit, une onde est transmise, l'autre est réfléchie. Cet effet peut être évalué en calculant la puissance transmise par une lame d'épaisseur $d$, indéfinie dans les autres directions, $\vec{\mathbf{B}}$ étant perpendiculaire à la lame, l'onde étant polarisée circulairement dans un plan parallèle à la lame. Le rapport de la puissance transmise à la puissance incidente est donné par

$$\frac{\mathcal{P}_t}{\mathcal{P}_i} = \left| \frac{1 + \dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \dfrac{\mu_1}{\mu_2}}{2\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \dfrac{\mu_1}{\mu_2}}} \operatorname{sh}\left(j\omega \sqrt{\mu_2 \varepsilon_2}\, d\right) + \operatorname{ch}\left(j\omega \sqrt{\mu_2 \varepsilon_2}\, d\right) \right|^{-2},$$

ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE. — *Étude analytique par la méthode des vecteurs séquences des autooscillations dans les asservissements échantillonnés présentant des non-linéarités codées.* Note (*) de MM. **René J. Boudarel** et **Pierre L. Guichet**, présentée par M. Charles Camichel.

Une méthode de recherche systématique des autooscillations dans les systèmes échantillonnés présentant des non-linéarités codées est développée en utilisant la théorie des vecteurs séquences. La méthode proposée peut être rendue entièrement automatique, sa transposition sur calculatrice numérique pouvant être faite directement.

Une non-linéarité codée est une fonction escalier présentant un nombre fini de niveaux. Par suite, la sortie ne peut présenter qu'un nombre fini d'états discrets. Les quantifieurs et les relais présentent des non-linéarités de ce type. L'utilisation des calculatrices numériques pour la réalisation des systèmes de commande en boucle fermée nécessitent l'utilisation de quantifieurs comme organes d'entrée-sortie, ceci souligne l'importance de ce type de non-linéarité. Une manifestation de l'effet de cette non-linéarité est l'apparition d'autooscillations stables de période multiple de la période d'échantillonnage. Afin d'étudier analytiquement ce phénomène, nous allons utiliser le concept de vecteur séquence. Nous nous proposons de rechercher les autooscillations apparaissant dans un système autonome composé de non-linéarités du type ci-dessus et d'éléments linéaires en série, composant une boucle unique.

1. Ensemble des autooscillations apparaissant a la sortie d'une non-linéarité. — Supposons que nous ayons $k$ états possibles à la sortie de la non-linéarité considérée. Soit N la longueur de la séquence considérée. Les vecteurs d'état possibles constituent un ensemble dénombrable fini de $k^N$ éléments entre lesquels existe une relation d'équivalence que nous allons définir.

Nous dirons que deux vecteurs $V_1$ et $V_2$ sont équivalents s'ils peuvent se déduire l'un de l'autre par une permutation circulaire répétée $i$ fois : $V_2 = P^i \overline{V}_1$, P, étant la matrice permutation circulaire.

Cette équivalence signifie physiquement qu'on ne distingue pas deux oscillations superposables par un décalage du temps.

Cette relation d'équivalence permet de définir un sous-ensemble, les vecteurs de ce sous-ensemble seront dits cycliquement distincts.

Soient $U_i$ les vecteurs de ce sous-ensemble. Un vecteur séquence quelconque pourra toujours être représenté par $[i, j]$, $i$ étant le numéro du vecteur $U_i$ équivalent et $j$ représentant le décalage entre les deux vecteurs, c'est-à-dire

$$V = P^j U_i \Leftrightarrow [i, j].$$

calculateur), la sortie de la première intégration doit être à valeur moyenne nulle et entière. Ceci restreint considérablement le nombre de $U_i$ possibles.

Dans les références (2) et (3), on peut trouver la liste des vecteurs $U_i$ ainsi que leurs intégrales à valeur moyenne nulle dans le cas où les non-linéarités sont des quantifications ou des relais + ou —.

4. Application pratique de la méthode. — La recherche des autooscillations de période N nécessite :

*a*. le calcul de la matrice de transmission relative à chaque cellule;

*b*. l'établissement du tableau de correspondance de la boucle ouverte.

Toutes ces opérations peuvent être rendues entièrement automatiques en utilisant un calculateur numérique. Il suffit de lui fournir les transformées en $z$ de chaque élément linéaire ainsi que la définition des différentes non-linéarités. A partir de ces données et de la liste des vecteurs $U_i$, le calculateur fournit successivement pour chaque N, les séquences correspondant à des autooscillations.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. Boudarel et P.-L. Guichet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1465.

(2) R. Boudarel, *Stabilité des asservissements échantillonnés et quantifiés* (*Thèse de Doctorat d'Université*, Toulouse, 29 juin 1962).

(3) R.-J. Boudarel, P.-L. Guichet et G. Senouillet, *Analyse des systèmes échantillonnés non linéaire* (en préparation).

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme,*
32, *boulevard Victor, Paris*
et *Compagnie Européenne d'Automatisme électronique,*
151, *rue de Billancourt, Boulogne, Seine.*)

où

$$k = \frac{1}{\varepsilon_1}\left[\frac{1+\mu\left(\frac{b}{c}\right)^p}{1-\left(\frac{b}{c}\right)^p}\right] \qquad (\mu = 1 \text{ et } p = 2n).$$

Après la substitution de la fonction d'essai $\Psi = \Phi_a (r/a)^n \cos n\theta$ dans l'équation (1), on aboutit à l'expression

(4) $$\omega_{0c}^2 = \frac{\omega_{p0}^2\left(1-\frac{\alpha n}{n+1}\right)}{1+\gamma_c} \qquad (n \geq 1).$$

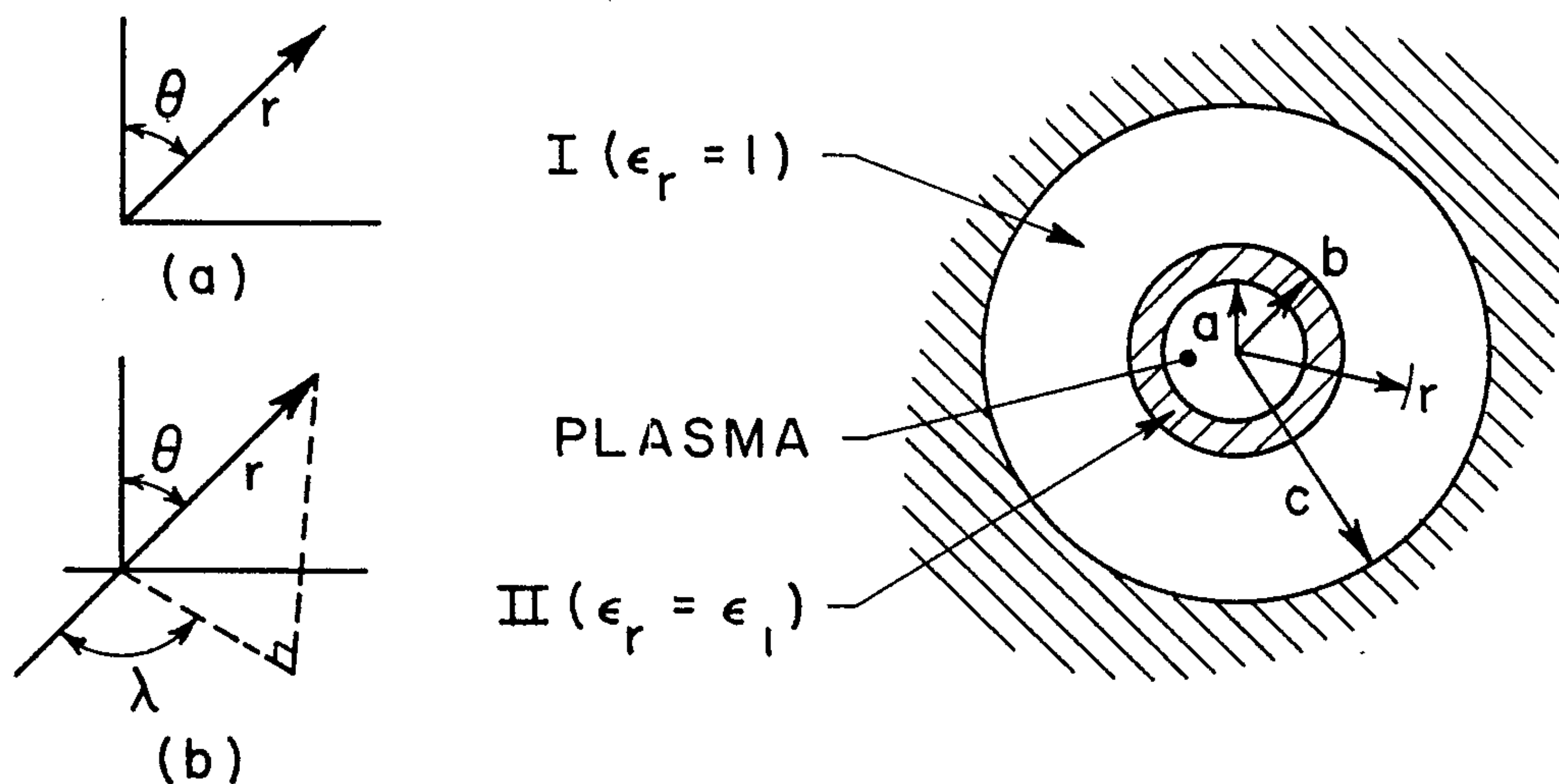



Fig. 1. — Géométrie cylindrique et sphérique.
*a*. Coordonnées en système cylindrique;
*b*. Coordonnées en système sphérique.

2. *Géométrie sphérique*. — A l'extérieur du plasma, nous avons

(5) $$\begin{cases} \Phi_{\text{I}} = A_s\left(\frac{r}{c}\right)^n + B_s\left(\frac{c}{r}\right)^{n+1}, \\ \Phi_{\text{II}} = C_s\left(\frac{r}{a}\right)^n + D_s\left(\frac{a}{r}\right)^{n+1}. \end{cases}$$

Les conditions aux limites sont les mêmes que dans le cas précédent. La combinaison des équations mène encore à l'équation (3), mais avec

$$\mu = \frac{n}{n+1} \qquad \text{et} \qquad p = 2n+1.$$

Comme fonction d'essai, nous choisissons

$$\Psi = \Phi_a\left(\frac{r}{a}\right)^n P_n^m(\cos\theta)\cos m\lambda,$$

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Onde de choc « sans collisions » dans une expérience de striction linéaire.* Note (*) de M. **Jean-Louis Bobin**, transmise par M. Louis Néel.

La faible luminosité pendant la phase de compression ainsi que l'absence d'un front de choc discernable nous montrent que le mécanisme de contraction du gaz est une onde de choc sans collisions.

Nous avons monté une expérience de striction linéaire rapide possédant les caractéristiques suivantes : diamètre de la chambre : 22,5 cm; distance entre électrodes : 30 cm. Une batterie de condensateurs (5 μF, 90 kV) est déchargée entre ces électrodes au moyen d'un éclateur à boules dans l'air. La fréquence du circuit de puissance est de 110 kHz.

La valeur élevée de la tension de charge permet d'observer le phénomène de striction jusqu'à des pressions basses dans le deutérium (7 μ de mercure). L'évolution du diamètre de la colonne de plasma est suivie, dans le temps, au moyen d'une caméra à miroir tournant Avco.

Dans les conditions de notre expérience, le mécanisme de compression est l'onde de choc cylindrique convergente ([1]). Les clichés pris au moyen de la caméra Avco nous montrent que cette onde de choc a un aspect différent suivant la pression initiale. Lorsque la pression de deutérium est de 65 μ de mercure (*fig.* 1), on distingue nettement un front de choc très lumineux, peu éloigné du piston magnétique. Par contre, à 12 μ, on note d'abord que la décharge est nettement moins lumineuse (*fig.* 2, la différence de luminosité a été compensée au tirage), et ensuite qu'aucun front de choc n'apparaît.

Les phénomènes qui se produisent au voisinage du piston magnétique ont été analysés par M. Rosenbluth ([2]). Dans un référentiel lié au piston, les ions et les électrons sont animés d'une vitesse opposée à celle $v$ de compression. L'effet du champ magnétique est de les dévier en sens inverse, mais la différence des rayons de Larmor des ions et des électrons conduit à l'apparition d'un champ électrique radial E de séparation de charges qui réfléchit les ions, alors que les électrons subissent une dérive, transportant ainsi le courant de décharge avant d'être eux-mêmes réfléchis avec la même vitesse absolue $2v$ que les ions, ce qui assure la neutralité électrique du plasma. Il résulte de ce mécanisme que les électrons acquièrent une énergie $m_e/m_i$ fois moindre que celle des ions ($m_e$, masse des électrons; $m_i$, masse des ions). Dans les conditions de densité de notre décharge, ($\sim$ 10 μ) leur libre parcours est faible ($\ll$ 1 cm), le gaz d'électrons sera thermalisé et chauffé adiabatiquement ($\gamma = 3$).

Les photographies que nous avons obtenues, caractérisées par une faible luminosité et un front de choc indiscernable, sont donc compatibles avec un modèle d'ondes de choc où les collisions électrons-ions sont trop peu nombreuses pour égaliser leurs énergies.

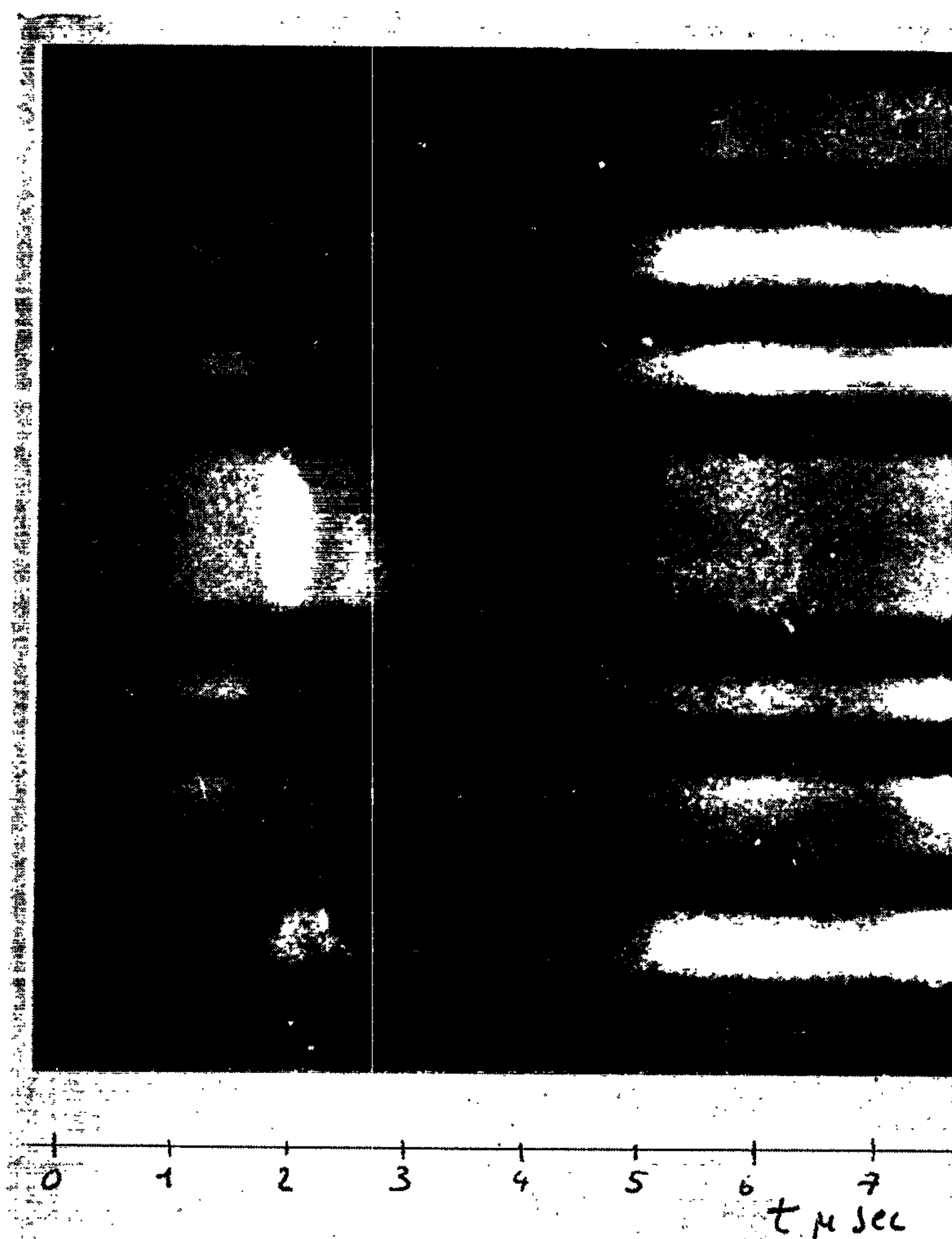



Fig. 2.

Notons enfin que notre raisonnement n'est valable que lorsque aucun champ magnétique n'est enfermé au sein du plasma. Dans le cas contraire, à la densité où nous opérons, le rayon de Larmor des ions ($< 1$ cm) a pour effet que ceux-ci sont déviés par le champ interne et restent, par conséquent, au voisinage du piston magnétique. L'égalisation des températures des électrons et des ions peut alors se produire pendant le mouvement de contraction. C'est ainsi que les clichés obtenus par A. C. Kolb [4],

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur un moteur d'induction polyphasé à cage d'écureuil et à vitesse variable.* Note (*) de M. **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur propose un moteur d'induction polyphasé à stator décalable et à cage d'écureuil dans lequel la variation de vitesse sur une gamme étendue est obtenue par décalage d'un demi-primaire par rapport à l'autre.

Considérons une machine d'induction polyphasée bipolaire du type Boucherot à stator décalable et éliminons les résistances insérées au milieu du rotor. Pour la commodité des calculs nous traitons le cas où la machine est diphasée. Le rotor est assimilé à une armature à collecteur munie de quatre lignes de balais court-circuitées deux à deux comme l'indique la figure. Le premier stator supporte les enroulements I et IV tandis que le deuxième décalable par rapport au premier d'un angle électrique $\theta$ supporte les enroulements V et VI.

Adoptons les notations suivantes : $R_1$ et $\mathcal{L}_1$ pour un enroulement statorique, $2\,R_2$ et $2\,\mathcal{L}_2$ pour un enroulement rotorique, $\mathcal{M}$ mutuelle inductance entre un enroulement statorique et un demi-enroulement rotorique situés sur même axe et $\nu = \Omega/\omega$, vitesse angulaire réduite.

Nous tenons compte du fait que les enroulements I et IV ne présentent aucun couplage avec les enroulements V et VI et admettons l'hypothèse d'une machine linéaire.

A partir des tenseurs : résistance, inductance et couple, nous avons établi les équations de fonctionnement de la machine reliant les courants dans les divers enroulements aux tensions appliquées à leurs bornes.

L'alimentation de cette machine par l'intermédiaire d'un système de tensions symétriques que nous supposons d'ordre direct conduit à

$$U_1 = U_5 = U \qquad \text{et} \qquad U_4 = U_6 = -jU.$$

Les courants $I^1$ et $I^4$ contiennent uniquement une composante directe $I^{s1}$, de même $I^5$ et $I^6$ s'expriment en fonction de $I^{s2}$, puis $I^2$ et $I^3$ en fonction de $I^r$.

En tenant compte de ces remarques, les équations de fonctionnement s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} R_1 + j\mathcal{M}\omega & j\mathcal{M}\omega & 0 \\ j\mathcal{M}\omega(1-\nu) & 2[R_2 + j\mathcal{L}_2\omega(1-\nu)] & j\mathcal{M}\omega(1-\nu)(\cos\theta + j\sin\theta) \\ 0 & j\mathcal{M}\omega(\cos\theta - j\sin\theta) & R_1 + j\mathcal{L}_1\omega \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} I^{s1} \\ I^r \\ I^{s2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U \\ 0 \\ U \end{bmatrix}.$$

D'où les différents courants :

$$I^{s1} = \frac{U}{\Delta}\{2[R_1 + j\mathcal{L}_1\omega][R_2 + j\mathcal{L}_2\omega(1-\nu)] + \mathcal{M}^2\omega^2(1-\nu)(1-\cos\theta - j\sin\theta)\},$$

car $(1 - v)$ représente le glissement $g$ du rotor. Dans cette expression, $N_2$ est l'inductance des fuites totales d'un demi-rotor et d'un stator ramenée au rotor.

Puisque $\Gamma$ est fonction de $\theta$, il y a possibilité de variation de vitesse, car pour $\Gamma$ donné, à diverses valeurs de $\theta$, correspondent différentes valeurs de $g$.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination en coordonnées cartésiennes ou semi-polaires des susceptibilités et des constantes d'écran magnétique des électrons des doubles et des triples liaisons.* Note (*) de MM. **Jean Guy**, **Jean-René Didry** et **André Salès**, présentée par M. Paul Pascal.

Les susceptibilités ($\chi_k$) et constantes d'écran magnétiques ($\sigma_k$) partielles attachées à une orbitale ($k$) sont connues par de simples quadratures, une fois préalablement déterminé le vecteur $G_k$ satisfaisant à l'équation aux dérivées partielles

$$\nabla^2 \left( \Phi_0 \vec{G}_k \right) - \vec{G}_k \nabla^2 (\Phi_0) = -2 \vec{\nabla} \wedge \left( \Phi_0 \vec{r}_k \right)$$

et conforme aux principes généraux de la mécanique quantique. Pour les orbitales associées aux électrons $\pi$, le présent travail montre que les composantes de $\vec{G}$ peuvent être obtenues à partir d'équations indépendantes de la variable $\varphi$.

Nous partirons d'une orbitale $\Phi_0$ de type $\pi$, supposée normée, et de forme analytique générale

$$\Phi_0(x, y, z) = F(\rho, z) \cos\varphi \qquad \begin{pmatrix} x = \rho \cos\varphi \\ y = \rho \sin\varphi \end{pmatrix}, \tag{1}$$

l'axe Oz, d'origine arbitraire, coïncidant avec la liaison étudiée, et nous utiliserons, en coordonnées cartésiennes, les équations suivantes [(1), (2)] pour la définition des composantes du vecteur $\vec{G}$ :

$$\Delta(\Phi_0 G_u) - G_u \Delta(\Phi_0) = 2\left[ v \frac{\partial \Phi_0}{\partial w} - w \frac{\partial \Phi_0}{\partial v} \right] \qquad (u, v, w = x, y, z). \tag{2}$$

1. *Obtention de* $G_x$. — Pour $u = x$, la solution de l'équation (2) est de la forme $G_x = H_x(\rho, z) \sin\varphi$. On a successivement

$$\Delta(\Phi_0 G_x) - G_x \Delta\Phi_0 = \frac{1}{2} \Delta[\sin(2\varphi) F H_x] - H_x \sin\varphi \, \Delta[F \cos\varphi]$$
$$= \frac{\sin 2\varphi}{2} \left[ \Delta(F H_x) - H_x \Delta F - \frac{3 F H_x}{\rho^2} \right]$$

et

$$2\left[ y \frac{\partial \Phi_0}{\partial z} - z \frac{\partial \Phi_0}{\partial y} \right] = \sin 2\varphi \left[ \rho \frac{\partial F}{\partial z} - z \frac{\partial F}{\partial \rho} + \frac{z F}{\rho} \right],$$

d'où, par identification, l'équation définissant $H_x(\rho, z)$, soit

$$\Delta(F H_x) - H_x \Delta F - \frac{3 F H_x}{\rho^2} = 2\left[ \rho \frac{\partial F}{\partial z} - z \frac{\partial F}{\partial \rho} + \frac{z F}{\rho} \right]. \tag{3}$$

2. *Obtention de* $G_y$. — Le traitement de (2) est analogue pour $u = y$, en posant cette fois

$$G_y = H'_y(\rho, z) \cos\varphi + \frac{H_y(\rho, z)}{\cos\varphi},$$

soit

$$\Delta(\Phi_0 G_y) - G_y \Delta\Phi_0 = \cos^2\varphi \left[\Delta(FH'_y) - H'_y \Delta F - \frac{3FH'_y}{\rho^2}\right] + \left[\Delta(FH_y) - H_y \Delta F + \frac{FH_y}{\rho^2} + \frac{2FH'_y}{\rho^2}\right]$$

et

$$2\left[z\frac{\partial\Phi_0}{\partial x} - x\frac{\partial\Phi_0}{\partial z}\right] = 2\cos^2\varphi\left[z\frac{\partial F}{\partial\rho} - \rho\frac{\partial F}{\partial z} - \frac{zF}{\rho}\right] + \frac{2zF}{\rho}.$$

Nous constatons ainsi par identification que $H'_y(\rho, z) = -H_x(\rho, z)$, tandis que nous avons pour $H_y(\rho, z)$ l'équation

$$(4) \qquad \Delta(FH_y) - H_y\Delta F + \frac{FH_y}{\rho^2} = 2\left[\frac{zF}{\rho} + \frac{FH'_y}{\rho^2}\right].$$

3. *Obtention de* $G_z$. — Il convient de poser ici

$$G_z = H_z(\rho, z)\,\mathrm{tg}\,\varphi,$$

ce qui donne

$$\Delta(\Phi_0 G_z) - G_z\Delta\Phi_0 = \sin\varphi\,[\Delta(FH_z) - H_z\Delta F]$$

et

$$2\left[x\frac{\partial\Phi_0}{\partial y} - y\frac{\partial\Phi_0}{\partial x}\right] = -F\sin\varphi.$$

On arrive de cette manière à l'équation associée à $H_z(\rho, z)$, soit

$$(5) \qquad \Delta(FH_z) - H_z\Delta F = -2F.$$

4. *Composantes de* $\vec{G}$ *en coordonnées semi-polaires.* — Les relations de passage des composantes cartésiennes de $\vec{G}$ aux composantes semi-polaires $G_\rho$, $G_\varphi$ et $G_z$ [3] conduisent à des expressions mieux adaptées à la symétrie du problème traité. Il suffit de définir les deux nouvelles fonctions $H_\rho$ et $H_\varphi$ par

$$H_\rho(\rho, z) = H_y(\rho, z) \qquad \text{et} \qquad H_\varphi(\rho, z) = H_y(\rho, z) - H_x(\rho, z)$$

pour obtenir

$$(6) \qquad G_\rho = H_\rho(\rho, z)\,\mathrm{tg}\,\varphi \qquad \text{et} \qquad G_\varphi = H_\varphi(\rho, z),$$

ces composantes se trouvant accompagnées des équations suivantes déterminant $H_\rho$ et $H_\varphi$, soit

$$(7) \qquad \begin{cases} \Delta(FH_\rho) - H_\rho\Delta F - \dfrac{FH_\rho}{\rho^2} = 2\left[\dfrac{zF}{\rho} - \dfrac{FH_\varphi}{\rho^2}\right], \\ \Delta(FH_\varphi) - H_\varphi\Delta F - \dfrac{FH_\varphi}{\rho^2} = 2\left[z\dfrac{\partial F}{\partial\rho} - \rho\dfrac{\partial F}{\partial z} - \dfrac{FH_\rho}{\rho^2}\right]. \end{cases}$$

5. *Susceptibilité moyenne et anisotropie magnétique.* — La susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ de l'orbitale, ainsi que les composantes principales de l'anisotropie peuvent être facilement connues à partir des fonctions $H_\rho$, $H_\varphi$

et $H_z$, en se servant des quadratures fondamentales de calcul précédemment établies [(1), (2)]. On obtient ainsi pour une orbitale $\pi$ éthylénique du type (1)

$$(8)\qquad \bar{\chi} = -\frac{Ne^2}{12\,mc^2}\int\left\{F^2\left[(\rho^2+z^2)+\frac{z}{\rho}H_\rho - H_z - \frac{z}{2\rho}H_\varphi\right] + FH_\varphi\left(z\frac{\partial F}{\partial\rho} - \rho\frac{\partial F}{\partial z}\right)\right\}d\tau$$

et, d'autre part,

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} \chi_{xx}-\chi_{yy} &= -\frac{Ne^2}{16\,mc^2}\int\left\{F^2\left[-\rho^2-\frac{2z}{\rho}(H_\rho+H_\varphi)\right]\right.\\ &\qquad\left.+2F(H_\rho+H_\varphi)\left(\rho\frac{\partial F}{\partial z}-z\frac{\partial F}{\partial\rho}\right)\right\}d\tau,\\ \chi_{yy}-\chi_{zz} &= -\frac{Ne^2}{16\,mc^2}\int\left\{F^2\left[2z^2-\frac{\rho^2}{2}+4H_z+\frac{z}{\rho}(3H_\rho+H_\varphi)\right]\right.\\ &\qquad\left.-F(H_\rho+3H_\varphi)\left(\rho\frac{\partial F}{\partial z}-z\frac{\partial F}{\partial\rho}\right)\right\}d\tau,\\ \chi_{zz}-\chi_{xx} &= -\frac{Ne^2}{16\,mc^2}\int\left\{F^2\left[\frac{3\rho^2}{2}-2z^2-4H_z-\frac{z}{\rho}(H_\rho-H_\varphi)\right]\right.\\ &\qquad\left.-F(H_\rho-H_\varphi)\left(\rho\frac{\partial F}{\partial z}-z\frac{\partial F}{\partial\rho}\right)\right\}d\tau. \end{aligned}\right.$$

Pour les acétyléniques admettant $F(\rho, z)\cos\varphi$ et $F(\rho, z)\sin\varphi$ comme base de représentation des deux orbitales $\pi$ dégénérées, on trouve de même par électron, compte tenu des modes différents de levée de la dégénérescence (4) suivant la direction du champ magnétique appliqué (ici $H_z = 0$)

$$(10)\qquad \chi = -\frac{Ne^2}{12\,mc^2}\int\left\{F^2\left[(\rho^2+z^2)+\frac{z}{\rho}H_\rho-\frac{z}{2\rho}H_\varphi\right]+FH_\varphi\left(z\frac{\partial F}{\partial\rho}-\rho\frac{\partial F}{\partial z}\right)\right\}d\tau$$

et

$$(11)\qquad \begin{aligned}\Delta\chi &= \chi_{zz}-\frac{\chi_{xx}+\chi_{yy}}{2}\\ &= -\frac{Ne^2}{16\,mc^2}\int\left\{F^2\left[\rho^2-2z^2-\frac{2zH_\rho}{\rho}\right]+2FH_\varphi\left(\rho\frac{\partial F}{\partial z}-z\frac{\partial F}{\partial\rho}\right)\right\}d\tau.\end{aligned}$$

Les solutions acceptables de (3), (4), (5) et (7), qui peuvent être déterminées de manière approchée par la méthode de variation à l'aide d'ajustements de paramètres, ou plus rigoureusement par la méthode itérative de Fredholm, permettent également par une quadrature de calculer les constantes d'écran magnétique associées à l'orbitale étudiée. L'élimination de la variable $\varphi$ conduit ainsi à une étude magnétique des doubles et triples liaisons plus facile et plus exacte que celle antérieurement décrite (5).

6. *Discontinuités de $\vec{G}$ au voisinage du plan nodal.* — Les discontinuités d'ordre infini de $G_\rho$ et de $G_z$ au voisinage de $\varphi = \pi/2$ ou $3\pi/2$ (plan nodal de l'orbitale) ne gênent aucunement les calculs, les produits $\Phi_0 G_\rho$ et $\Phi_0 G_z$ restant finis. Il apparaît toutefois que le plan nodal ne reste pas

stationnaire pour certaines directions d'application du champ magnétique perturbateur $\vec{\mathcal{H}}$, et cette constatation confirme une critique de Longuet-Higgins (6) relative à une Note précédente (7) sur le paramagnétisme indépendant de la température, les suites d'inégalité indiquées dans celle-ci ne restant valables que si les surfaces nodales sont effectivement stationnaires.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203.

(2) J. Guy et F. Cabaret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854.

(3) W. Magnus et F. Oberhettinger, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik*, Springer, 1948, p. 193.

(4) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1436.

(5) J. Guy et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1279.

(6) H. C. Longuet-Higgins, Communication privée.

(7) J. Guy, J. Baudet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 574.

*(Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre d'absorption infrarouge à basse température du phosphate monoammonique* (4 000-10 000 $cm^{-1}$) *et fréquences des vibrations harmoniques des ponts d'hydrogène.* Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge de monocristaux de phosphate monoammonique comporte deux bandes polarisées à 4 900 et 7 740 $cm^{-1}$, attribuables respectivement aux transitions $\nu_{0+} \rightarrow \nu_{2-}$ et $\nu_{0+} \rightarrow \nu_{3-}$ des ponts d'hydrogène.

Nous avons étudié, à la température ordinaire, entre 4000 et 10000 $cm^{-1}$, le spectre d'absorption infrarouge en lumière polarisée de monocristaux de phosphate monoammonique présentant des épaisseurs de 0,5, 0,15 et 0,015 cm. Nous avons utilisé, à cet effet, un spectromètre à réseau et à miroirs, un filtre au germanium et un polariseur de Foucault.

Nous avons porté en ordonnées sur notre figure le coefficient d'absorption $K = (1/l) \log_{10} (I_0/I_1)$ ($l$, épaisseur traversée par les radiations exprimée en centimètres; $I_0$ et $I_1$, intensité lumineuse avant et après traversée du cristal).

Cette étude a permis de préciser les fréquences des vibrations harmoniques de valence des ponts d'hydrogène, auxquels on attribue les propriétés antiferroélectriques du cristal. La connaissance de ces fréquences permet de confirmer les travaux de Blinc et Hadži sur le dédoublement des niveaux d'énergie des ponts O—H...O.

La largeur des bandes, dues aux vibrations harmoniques de valence de ces ponts est telle qu'il n'existe pas, dans les composés ferroélectriques du type $MH_2XO_4$ (M = K, Rb, Cs et X = P, As), de maximums d'absorption infrarouge correspondant à de telles transitions.

Par contre, dans le spectre du phosphate monoammonique (M = $NH_4$, X = P), nous avons remarqué :

1° Des bandes correspondant à des vibrations des tétraèdres $NH_4^+$, non polarisées, car ces tétraèdres peuvent être considérés comme relativement indépendants au milieu du réseau à mailles très solides, constitué par les groupements $PO_4$ reliés entre eux par ponts d'hydrogène. On a noté les attributions suivantes des vibrations : $\{3\nu_3\}$ à 9 350 $cm^{-1}$, $\{2\nu_3\}$ à 6 260 $cm^{-1}$ et $\{\nu_3 + \nu_4\}$ à 4 675 $cm^{-1}$ ($\nu_3$ et $\nu_4$ désignent respectivement les vibrations fondamentales triplement dégénérées de valence et de déformation du tétraèdre $NH_4^+$).

2° Deux bandes définies, pour des radiations polarisées suivant l'axe quaternaire, par un pic d'absorption à 7 740 $cm^{-1}$ et un palier d'absorption vers 4 900 $cm^{-1}$.

Nous les attribuons à une résonance entre les énergies correspondant aux transitions de valence $\nu_{0+} \rightarrow \nu_{2-}$ et $\nu_{0+} \rightarrow \nu_{3-}$ des ponts O—H...O, avec les énergies de transitions non précisées des ions $NH_4^+$. Rappelons

que les indices + et — se rapportent respectivement aux niveaux symétriques et antisymétriques de la fonction d'onde.

Ces deux bandes ne peuvent être attribuées aux ions $NH_4^+$, par suite de l'asymétrie de leur polarisation. Mais le couplage de ces ions avec les ponts d'hydrogène est notable, et peut donner lieu à un phénomène de résonance, puisqu'il détermine une orientation privilégiée des dipôles $PO_4H_2^-$, perpendiculairement à l'axe quaternaire du cristal, comme l'a démontré Senko ([1]).

Pour compléter cette attribution, nous supposons que les fréquences des vibrations harmoniques des ponts d'hydrogène sont caractérisées à la fois par une grande anharmonicité et un très large dédoublement de fréquence, dédoublement qui croît rapidement, lorsqu'on passe du fondamental $\nu_1$ aux harmoniques suivantes $\nu_2$, $\nu_3$, ....

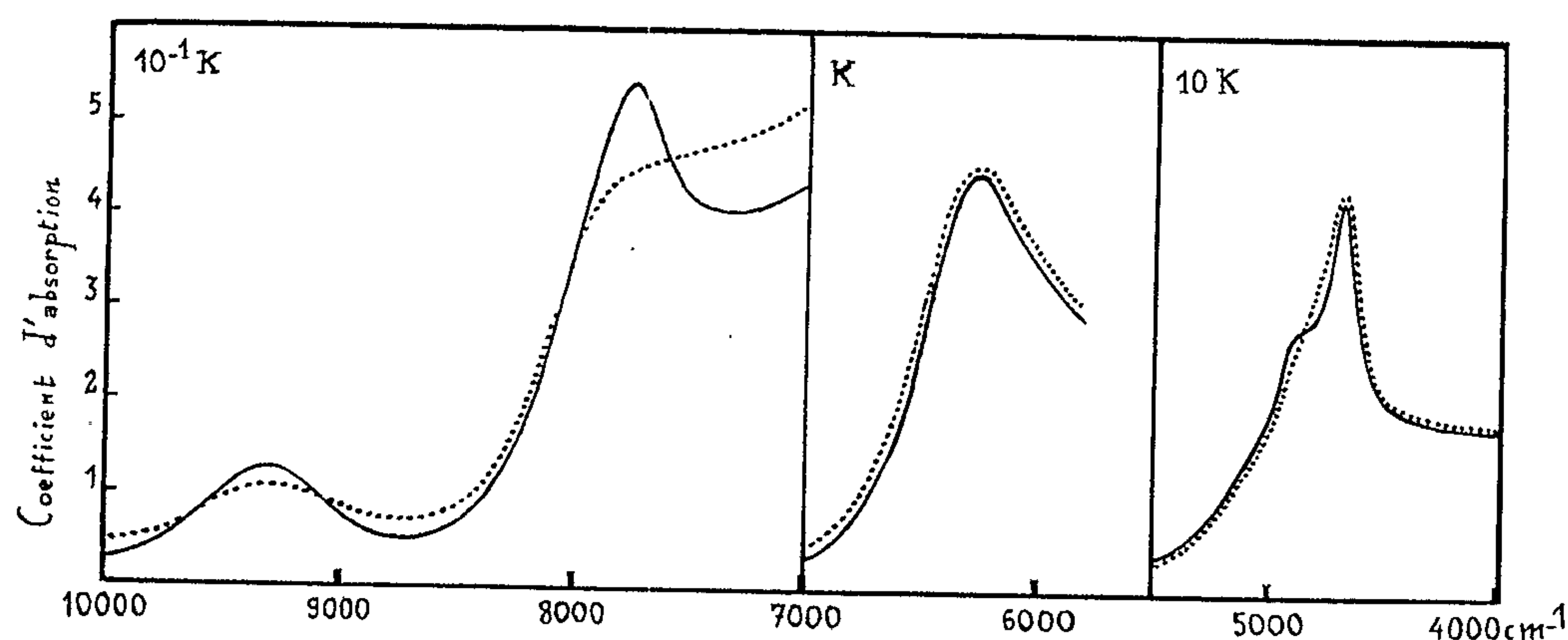



Fig. 1. — Vecteur induction électrique.
——— parallèle à l'axe quaternaire;
········· parallèle à l'axe binaire.

Nous proposons de représenter ce double effet dans la formule empirique suivante :

$$\nu_{n\pm} = 2\,600\, n[1-(n-1)x \pm a n^2], \tag{1}$$

$\nu_{n\pm}$ désigne la fréquence en $cm^{-1}$ de la transition active en infrarouge du niveau o au niveau $n$ : $\nu_{0+} \rightarrow \nu_{n-}$.

La constante d'anharmonicité $x$ vaut 0,435 et la constante de dédoublement $a$, 0,096.

Blinc et Hadži [([2]), ([3])] ont essayé de prédire les fréquences de ces transitions par un calcul de variation.

Ce calcul peut être simplifié de la manière suivante. L'hamiltonien du système est

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V,$$

mais l'opérateur énergie potentielle V est donné par

$$\frac{2V}{h\nu} = \frac{1}{4q^2}(Q^2 - q^2)^2,$$

en posant les variables réduites Q et $q$ respectivement égales à $(m\omega/h)^{1/2}x$ et $(m\omega/h)^{1/2}l$.

$2l$ est alors la distance entre les deux minimums symétriques de potentiel, et $\omega = 2\pi\nu$.

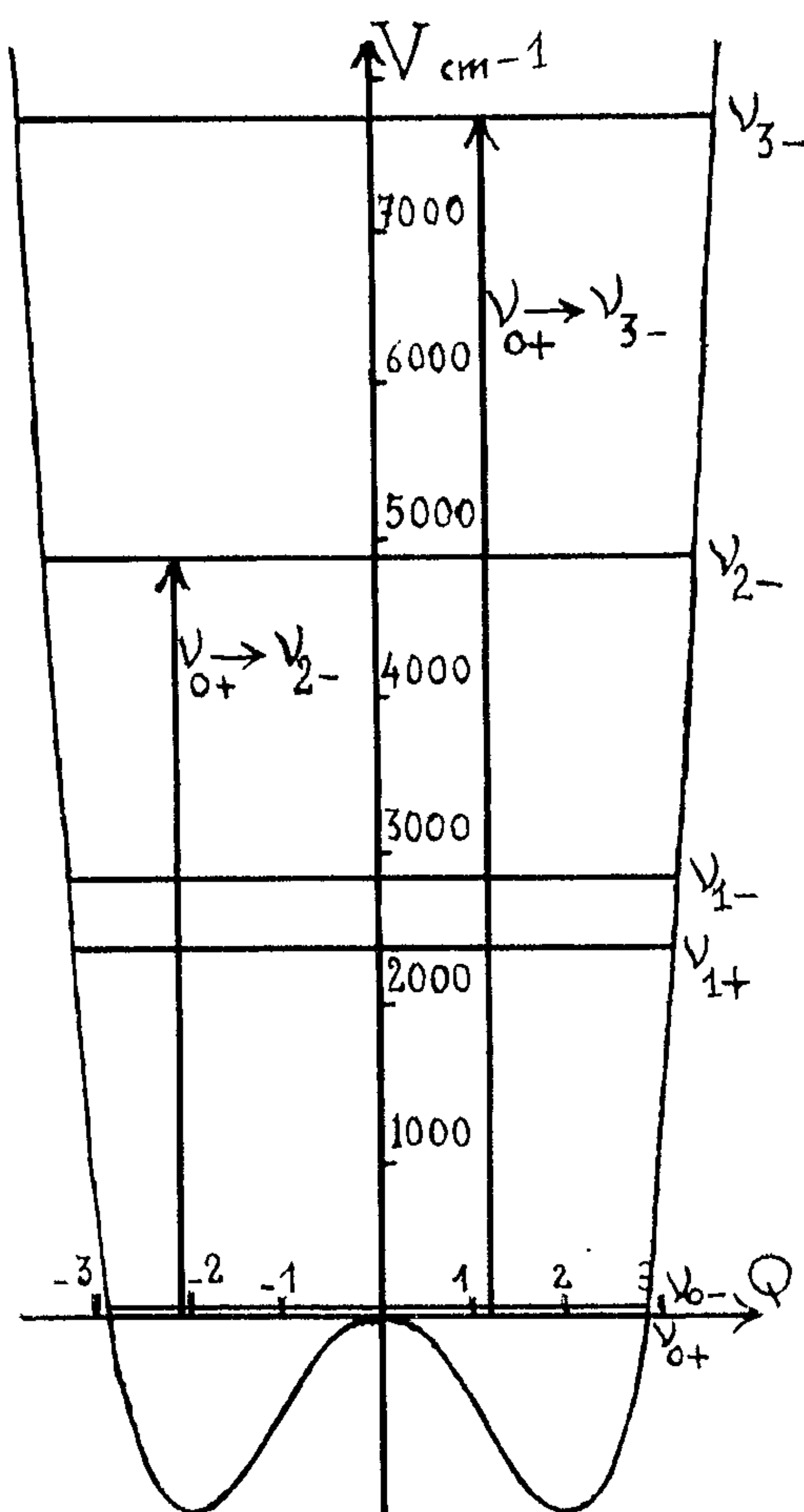



Fig. 2. — Position des niveaux d'énergie par rapport au niveau $\nu_{0+}$ $(q = 2)$.

Ces minimums de V correspondent aux abscisses réduites $\pm q$, et le terme de second degré de V en ces points est celui d'un oscillateur harmonique de fréquence de référence $\nu$.

La fonction potentielle ayant un centre de symétrie, la théorie des groupes prévoit l'existence de deux types de solutions, respectivement symétriques et antisymétriques.

Nous développerons ces solutions en prenant pour fonctions de base les fonctions propres d'oscillateurs fictifs de fréquence de référence $\nu$,

et centrés aux points d'abscisse $\pm q$, par exemple celles des oscillateurs harmoniques :

$$u_1^n = (\sqrt{\pi}.2^n n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(Q+q)^2} H_n(Q+q)$$

et

$$u_2^n = (\sqrt{\pi}.2^n n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(Q-q)^2} H_n(Q-q),$$

où $H_n$ est le polynome d'Hermite de degré $n$.

Les énergies propres des niveaux dédoublés sont alors rigoureusement données par la solution de deux équations séculaires du type

$$|\mathcal{H}^{ij} - E\mathcal{S}^{ij}| = 0, \tag{2}$$

dans lesquelles on a posé

$$\mathcal{H}^{ij} = \langle \psi^i | H | \psi^j \rangle \quad \text{et} \quad \mathcal{S}^{ij} = \langle \psi^i | \psi^j \rangle,$$

en adoptant, comme fonctions d'onde de base, pour les niveaux symétriques

$$\psi^i = u_1^i + (-1)^i u_2^i$$

et pour les niveaux antisymétriques :

$$\psi^i = u_1^i + (-1)^{i+1} u_2^i.$$

Le calcul de Blinc et Hadži (3) revient à négliger dans les équations (2) tous les termes non diagonaux. Il est aisé de s'apercevoir qu'un tel procédé laisse complètement de côté l'influence de l'anharmonicité vibrationnelle.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) M. E. SENKO, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1599.

(2) R. BLINC et D. HADŽI, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, 1958, p. 147.

(3) R. BLINC et D. HADŽI, *Molecular Physics*, 1, 1958, p. 391.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des phosphates de nickel par spectrographie d'absorption infrarouge, thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.* Note (*) de Mme **Micheline Viltange**, présentée par M. Jean Lecomte.

Examen de l'orthophosphate simple, $Ni_3(PO_4)_2$; des orthophosphates doubles de nickel et d'ammonium, $NiNH_4PO_4$; de nickel et de sodium, $NiNaPO_4$; de l'orthophosphate acide, $NiHPO_4$; des pyrophosphates simple, $Ni_2P_2O_7$; doubles de nickel et d'ammonium, $Ni(NH_4)_2P_2O_7$ et de nickel et de sodium, $NiNa_2P_2O_7$; du triphosphate de nickel et de sodium, $NiNa_3P_3O_{10}$ et des tri- et tétramétaphosphates de nickel, $[Ni(PO_3)_2]_n$.

De nombreux spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge de phosphates ont été interprétés. En ce qui concerne ceux de nickel, nous ne connaissons, par contre, que trois études : celles de l'orthophosphate neutre, $Ni_3(PO_4)_2$ hydraté, par Duval et Lecomte ([1]), entre 15 et 25 μ et par Miller et Wilkins ([2]) entre 6 et 15 μ et, enfin, celle de Corbridge et Lowe ([3]) entre 2,5 et 15 μ sur le triphosphate de nickel et de sodium, $NiNa_3P_3O_{10}$. C'est pourquoi, nous avons préparé un certain nombre de phosphates simples et doubles, et avons enregistré leur spectre d'absorption infrarouge, par la méthode des poudres, entre 6 et 30 μ et, dans quelques cas, entre 2,5 et 6 μ. Les spectrographes à simple et double faisceau étaient équipés de prismes de sel gemme et de bromure de césium. Les cuves se préparaient avec de l'hexachlorobutadiène, comme liant, pour l'étendue spectrale de 2,5 à 6 μ, avec la poudre sèche entre 6 et 15 μ, et avec de la vaseline au-delà de 15 μ. De plus, nous avons étudié la nature des produits intermédiaires et des résidus de chauffage de quelques-uns de ces phosphates.

I. Étude spectrographique des phosphates de nickel. — 1. *Orthophosphates.* — *a. Orthophosphate simple,* $Ni_3(PO_4)_2$, *hydraté :* Son spectre concorde avec ceux des orthophosphates neutres connus [([4]), ([5])] : seules les vibrations triplement dégénérées $\nu_3$ et $\nu_4$ (1040 et 560 cm$^{-1}$) du tétraèdre régulier $PO_4^{3-}$ sont permises en absorption.

*b. Orthophosphates doubles de nickel et d'ammonium,* $NiNH_4PO_4$, $6H_2O$ *et de nickel et de sodium,* $NiNaPO_4$, $3,3H_2O$ : La vibration $\nu_3$ se déplace de 1040 à 1000 cm$^{-1}$, d'une part; de 1040 à 1072 cm$^{-1}$, d'autre part, du fait de l'introduction des ions $NH_4^+$ ou $Na^+$ dans le réseau des ions $PO_4^{3-}$ et $Ni^{2+}$. Le premier paraît conserver la symétrie $T_d$ du phosphate simple :

574 ($\nu_4$), 740 et 865 ($NH_4$), 1000 ($\nu_3$), 1427 et 1458 ($NH_4$), 1660 cm$^{-1}$.

Celle du second semble s'abaisser : les vibrations $\nu_3$ et $\nu_4$ se dédoublent et l'interdiction de $\nu_1$ (vibration totalement symétrique) est levée :

$$522\ (\nu'_4),\quad \mathbf{580}\ (\nu_4),\quad 896\ (\nu'_3),\quad 995\ (\nu_1),\quad \mathbf{1072}\ (\nu'_3),\quad 1620\ \text{cm}^{-1}.$$

c. *Orthophosphate monoacide de nickel*, $NiHPO_4$ : Il s'obtient par chauffage à 300° de l'orthophosphate $Ni_3(PO_4)_2$, ou à 200° du phosphate double de nickel et d'ammonium. Suivant la théorie de Mathieu et Jacques ([5]), les vibrations $\nu_3$ et $\nu_4$ se dédoublent et $\nu_1$ et $\nu_2$ (vibration doublement dégénérée apparaissent :

$$360\ (\nu_2),\quad 565\ \text{et}\ 600\ (\nu_4),\quad 850\ (\nu'_3),\quad 975\ (\nu_1),$$
$$\mathbf{1040}\ (\nu_3),\quad 1385\text{-}1485,\quad 1645,\quad 2\,700\text{-}2\,800,\quad 3\,340\ \text{cm}^{-1}.$$

Trois bandes, à 2 700-2 800, 1485 et 1385 $cm^{-1}$, peuvent correspondre aux vibrations de valence et de déformation plane et gauche du groupement OH fortement associé. Nous connaissons, en effet, pour le phosphate diacide de sodium, $NaH_2PO_4$, les attributions suivantes : $\nu'(OH)$ à 2 750-2 900 $cm^{-1}$, $\delta$ (OH) à 1650-1575 $cm^{-1}$, et $\gamma$ (OH) à 1300 $cm^{-1}$ [([6]) et ([7])]. Pour le pyrophosphate, $Na_2H_2P_2O_7$ ([8]), $\delta$(OH) s'observe à 1390 et 1335 $cm^{-1}$.

2. *Pyrophosphates*. — a. *Pyrophosphate* $Ni_2P_2O_7$, 6 $H_2O$ : Il possède, comme celui de sodium, la symétrie $C_{2v}$ avec pont —P—O—P ([9]) :

$$\underset{\delta_s(PO_3)}{465},\quad \underbrace{\mathbf{560}\ \text{à}\ \mathbf{70}}_{\delta_{as}(PO_3)},\quad 615,\quad \underbrace{725\ \text{à}\ 30}_{\nu_s(POP)},\quad \underset{\nu_{as}(POP)}{915},\quad \underbrace{975\text{-}1020\text{-}1030}_{\nu_s(PO_3)},$$
$$\underbrace{\mathbf{1075}\ \text{à}\ \mathbf{85}\ \text{et}\ \mathbf{1130}\ \text{à}\ \mathbf{43}}_{\nu_{as}(PO_3)}\ \text{cm}^{-1}.$$

b. *Pyrophosphate double de nickel et d'ammonium*, $Ni(NH_4)_2P_2O_7$, 2 $H_2O$ : Les vibrations $\nu_s$ et $\nu_{as}$ de $PO_3$ (non dédoublées) se déplacent un peu, tandis que la vibration $\nu_s$ (POP) migre de 725-730 $cm^{-1}$ à 630 $cm^{-1}$ :

$$\underset{\delta_s(PO_3)}{456},\quad \underset{\delta_{as}(PO_3)}{565},\quad \underset{\nu_s(POP)}{630},\quad \underbrace{674,\ 812}_{NH_4},\quad \underbrace{\mathbf{932\text{-}947}}_{\nu_{as}(POP)},\quad \underset{\nu_s(PO_3)}{\mathbf{1042}},\quad \underset{\nu_{as}(PO_3)}{1096},\quad \underbrace{1427\text{-}1463}_{NH_4},\quad 1600\ \text{cm}^{-1}.$$

c. *Pyrophosphate double de nickel et de sodium*, $Na_2,[NiP_2O_7(H_2O)_2]$ 4 $H_2O$ ([10]) : Par rapport aux vibrations du phosphate simple, seule $\nu_{as}$ (POP) subit un dédoublement à 905 et 920 $cm^{-1}$.

$$\underset{\delta_s(PO_3)}{466},\quad \underset{\delta_{as}(PO_3)}{560},\quad \underset{\nu_s(POP)}{737},\quad \underbrace{\mathbf{905}\text{-}920}_{\nu_{as}(POP)},\quad \underbrace{993,\ 1032}_{\nu_s(PO_3)},\quad \underbrace{\mathbf{1098},\ \mathbf{1135}}_{\nu_{as}(PO_3)},\quad 1620\ \text{cm}^{-1}.$$

3. *Triphosphate double de nickel et de sodium*, $NiNa_3P_3O_{10}$, 12 $H_2O$. — Son spectre est identique à celui de Corbridge ([3]) :

$$\underset{\delta_s(PO_3)}{468},\quad \underset{\delta_s(PO_2)}{518},\quad \underbrace{557,\ 618}_{\delta_{as}(PO_3)},\quad \underbrace{662,\ 745,\ 792}_{\nu_s(POP)},\quad \underbrace{840,\ \mathbf{908}}_{\nu_{as}(POP)},$$
$$\underbrace{988,\ 1020}_{\nu_s(PO_3)},\quad \underbrace{1081,\ \mathbf{1112},\ 1143}_{\nu_{as}(PO_3)},\quad \underset{\nu_{as}(PO_2)}{\mathbf{1248}}\ \text{cm}^{-1}.$$

4. *Métaphosphates*, $[Ni(PO_3)_2]_n$. — Le monométaphosphate n'a pu être identifié.

*a. Trimétaphosphate* ($n = 3$) : Son spectre ressemble plus à celui du trimétaphosphate d'argent ou de plomb qu'à celui de sodium. A 650 $cm^{-1}$ se pointe la vibration du cycle hexagonal [11] :

$$\underbrace{462,\ 523,\ 557,}_{\delta(PO_2)}\ \ \underbrace{576,\ 650,\ 715,}_{\text{Cycle } \nu_s(POP)}\ \ \underbrace{860\text{–}938\text{–}973,}_{\nu_{as}(POP)}\ \ \underbrace{1034\text{–}1065\text{–}1094,}_{\nu_s(PO_2)}\ \ \underbrace{1197}_{\nu_{as}(PO_2)}\ cm^{-1}.$$

*b. Tétramétaphosphate* ($n = 4$) : Il est identique à celui du tétramétaphosphate de cuivre de Steger [12]. A 338 $cm^{-1}$ nous remarquons la vibration de valence de la chaîne [13] :

$$\underbrace{338,}_{\text{Chaîne}}\ \ \underbrace{350,\ 378,}_{\gamma(PO_2)}\ \ \underbrace{463,\ 508\text{–}529,\ 557,}_{\delta(PO_2)}\ \ \underbrace{710\text{–}740,}_{\nu_s(POP)}$$

$$\underbrace{1020\text{–}1048,}_{\nu_{as}(POP)}\ \ \underbrace{1098,\ 1114,}_{\nu_s(PO_2)}\ \ 1209,\ \ \underbrace{1287,\ 1321\text{–}1340}_{\nu_{as}(PO_2)}\ cm^{-1}.$$

II. ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION THERMIQUE DE QUELQUES PHOSPHATES. — 1. *Orthophosphates.* — *a. Orthophosphate* $Ni_3(PO_4)_2$ : A 300°, il est transformé en phosphate monoacide avec libération d'oxyde de nickel, puis, entre 300 et 600°, en pyrophosphate $Ni_2P_2O_7$ qui subsiste à 1000° avec une trace de trimétaphosphate.

*b. Orthophosphate de nickel et d'ammonium :* De 95 à 200°, un départ d'eau et d'ammoniac accompagne la formation de phosphate acide. Après chauffage à 360°, on pointe les bandes du groupement OH du phosphate acide résiduel et de pyrophosphate neutre. Au-delà de 600°, le pyrophosphate se transforme en trimétaphosphate.

*c. Orthophosphate de nickel et de sodium :* Il se transforme en pyrophosphate et triphosphate.

2. *Pyrophosphates.* — *a. Pyrophosphate* $Ni_2P_2O_7$, 6 $H_2O$ : A 285°, nous obtenons le pyrophosphate bihydraté, qui se décompose ensuite en trimétaphosphate et libère l'oxyde de nickel.

*b. Pyrophosphate de nickel et d'ammonium ;* A partir de 160°, l'ammoniac se dégage, il se forme le pyrophosphate acide de nickel bihydraté, qui perd ses deux molécules d'eau entre 260 et 400°. A cette température la substance possède encore une bande à 1425 $cm^{-1}$. A 650°, il reste le trimétaphosphate seul et, à 1000°, un mélange de tri et tétramétaphosphates de nickel.

3. *Tripolyphosphate de nickel et de sodium.* — Il se dédouble en triphosphate de nickel et triphosphate de sodium.

*En conclusion*, nous avons interprété les spectres des phosphates de nickel et observé les perturbations dues à la substitution d'ions étrangers aux ions $Ni^{2+}$ avec l'étude de leur évolution thermique.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 249.
(2) F. A. Miller et C. H. Wilkins, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1256.
(3) D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 493-502.
(4) J. Lecomte, *Handbuch der Physik*, S. Flügger, éd., 1958, p. 825.
(5) J.-P. Mathieu et J. Jacques, *Comptes rendus*, 245, 1942, p. 346.
(6) J. A. A. Ketelaar, *J. Chim. Phys.*, 45, 1948, p. 72.
(7) R. Blinc et D. Hadzi, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 391-405.
(8) J. Lecomte, A. Boullé, C. Morin et J. Morandat, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2681.
(9) T. Dupuis et M. Viltange, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2582.
(10) C. Duval et R. Duval, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 994.
(11) W. Bues et H. W. Gehrke, *Z. anorg. Chem.*, 288, 1956, p. 291-307.
(12) E. Steger, *Z. anorg. Chem.*, 294, 1958, p. 146-154.
(13) E. Steger et A. Simon, *Z. anorg. Chem.*, 294, 1958, p. 1-9.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques,*
*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres de vibration de* $CBr_4$ *à l'état cristallin.* Note (*) de Mlle **Bronislava Moszynska** et M. **Jean-Paul Mathieu**, transmise par M. Auguste Rousset.

De son étude expérimentale sur le spectre Raman des tétrahalogénures de carbone, Langseth [1] avait conclu que les quatre valences du carbone ne sont pas équivalentes. Dans le cas de $C\,Cl_4$, l'interprétation correcte des spectres devait être donnée par les effets d'isotopie et par la résonance de Fermi. Mais cette dernière explication ne s'applique pas à $C\,Br_4$, dont le spectre de diffusion, en solution dans le tétrachlorure de carbone, contient six raies, au lieu de quatre que prévoit la théorie d'une structure tétraédrique régulière, les deux fréquences triplement dégénérées $\nu_3$ et $\nu_4$ (notations de Herzberg) étant dédoublées. Le dédoublement de la fréquence $\nu_3$ a été confirmé par Delwaulle et François [2]. Nous avons repris, par les procédés précédemment décrits, l'étude du spectre de diffusion de $C\,Br_4$ sous divers états : en solution dans l'hexane et le cyclohexane; en cristaux monocliniques, stables au-dessous de 47°C, qu'on obtient en évaporant à 18°C une solution dans l'alcool éthylique; en cristaux cubiques, qui se forment par refroidissement de la phase liquide (étude faite à 70°C). Le tableau suivant donne les nombres d'onde des raies de diffusion, ainsi que ceux des bandes d'absorption infrarouges, obtenues sur des cristaux monocliniques en lames minces [4]; on a désigné par des lettres les intensités observées et indiqué les attributions proposées.

| Diffusion. | | | Absorption | |
|---|---|---|---|---|
| Solution dans l'hexane. | Cristal cubique. | Cristal monoclinique. | Cristal monoclinique. | Attribution. |
| – | – | – | 81 f | $\nu_1 - \nu_4$ |
| – | – | – | 91 f | – |
| – | – | – | 103,5 f | – |
| 126 | 128 | 127 F | 122 f | $\nu_2$ |
| – | – | – | 157 m | – |
| 183 | 186 | 185 F | 182 F | $\nu_4$ |
| – | – | – | 213 f | – |
| 269 | 268 | 268 F | 266 [5] – | $\nu_1$ |
| – | – | – | 398 m | $\nu_3 - \nu_1$ |
| – | – | – | 452 f | $\nu_1 + \nu_4$ |
| – | – | – | 486 m | $\nu_3 - \nu_4$ |
| 672 | 660 à 672 | 661 m | 661 F | $\nu'_3$ (A) |
| | 672 à 684 | 671 m | 671 F | $\nu''_3$ (E) |
| – | – | – | 792 m | $\nu_2 + \nu_3$ |
| – | – | – | 852 f | $\nu_4 + \nu_3$ |
| – | – | – | 934 m | $\nu_1 + \nu_3$ |
| – | – | – | 1340 m | $2\nu_3$ |
| – | – | – | 1974 tf | $3\nu_3$ |

La figure 1 représente les profils des composantes polarisée (I) et dépolarisée (*i*) de la raie $\nu_3$. Cette raie est simple et symétrique dans le spectre des solutions (courbes A), double dans celui des phases cristallines : cubique (courbes B) et monoclinique (courbes C). Nous n'avons pas observé de dédoublement pour la raie $\nu_1$.

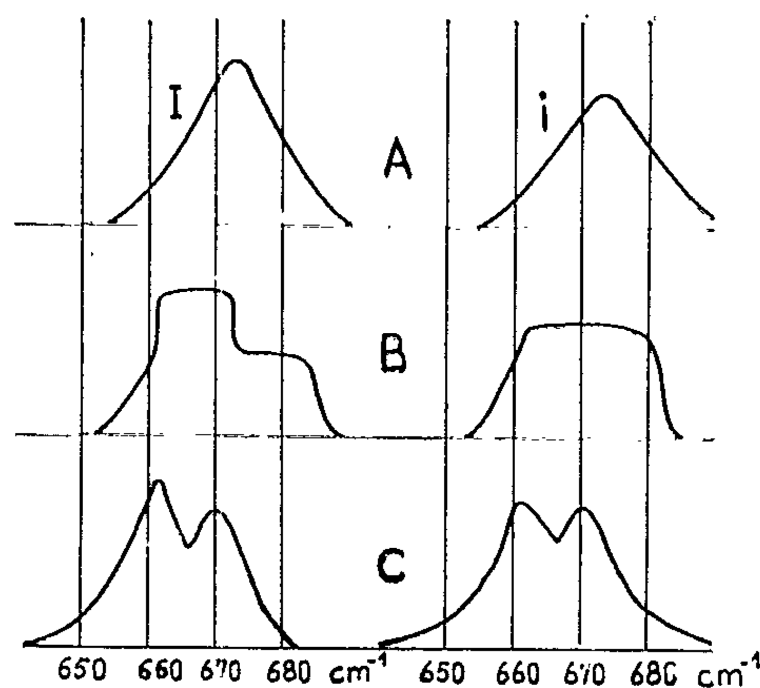



Fig. 1.

La structure cristalline de $CBr_4$ est imparfaitement connue. La maille monoclinique a été supposée contenir 32 mol [6], ce qui indiquerait une surstructure. Le dédoublement de la fréquence $\nu_3$ dans ces cristaux peut être causé, soit par le couplage des vibrations des diverses molécules de

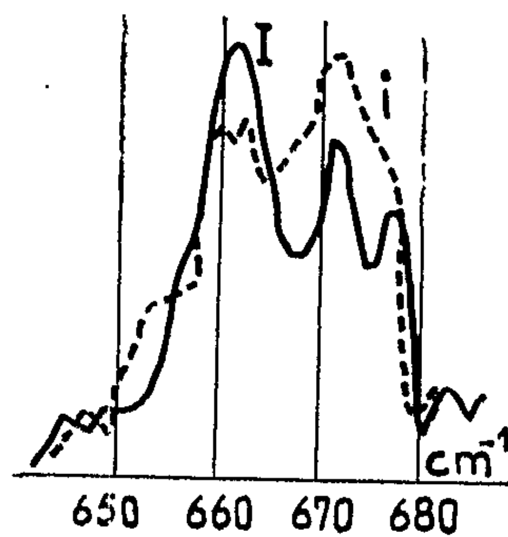



Fig. 2.

la maille, soit par abaissement de leur symétrie. Dans le premier cas, les composantes du doublet $\nu_3$ seraient respectivement symétrique et antisymétrique par rapport à l'axe binaire du cristal; le facteur de dépolarisation de la première serait égal à o, celui de la deuxième à l'infini, pour un monocristal éclairé suivant l'axe *b*. Dans le second cas, le dédoublement indique que la molécule conserve un axe ternaire, par rapport auquel les vibrations doivent être de types A et E : les facteurs de dépolarisation

des raies correspondantes ont des valeurs finies. Les enregistrements spectraux de la figure 2 s'accordent mieux avec la deuxième hypothèse.

On retrouve le doublet $\nu_3$, mais avec des raies élargies, dans le spectre de la phase cubique, ce qui confirme l'origine du dédoublement. Mark avait d'abord proposé une maille contenant une seule molécule, mais Finbak et Hassel ([6]) ont porté le paramètre à 8,7 Å. La mesure de la masse volumique à 50°C nous a donné la valeur 3,0 g/cm$^3$, ce qui correspond à 4 mol par maille et s'accorde avec une symétrie ternaire pour chacune d'elles.

Suivant l'interprétation proposée par l'un de nous ([3]), la déformation ternaire de la molécule dans le cristal monoclinique serait due à une interaction entre l'atome C et un atome Br d'une molécule voisine. Lorsque le cristal devient cubique, l'élargissement des raies peut s'expliquer de deux façons : ou bien la structure resterait ordonnée, mais les molécules pourraient faire des rotations ou des librations de grande amplitude autour de leur axe ternaire, hypothèse analogue à celle que Ben Post a envisagée ([7]) pour la phase cubique de $C\,Cl_4$ ; ou bien, la structure serait désordonnée et le cristal plastique ([8]) ne serait isotrope qu'en moyenne, l'élargissement observé étant analogue à celui qui accompagne la fusion ([9]).

Les faits observés par Langseth pourraient alors s'expliquer par des interactions entre les molécules $C\,Br_4$ et $C\,Cl_4$ ; mais la proportion de molécules $C\,Br_4$ ainsi associées doit être faible, car la raie à 654 cm$^{-1}$ qui apparaît à côté de la raie $\nu_3$ à 672 cm$^{-1}$ qu'on trouve seule dans le spectre des solutions non associées, est beaucoup moins intense que cette dernière ([2]).

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) A. Langseth, *Z. Phys.*, 72, 1931, p. 350.

([2]) M. L. Delwaulle et F. François, *J. Phys. Rad.*, 7, 1946, p. 31.

([3]) B. Moszynska, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1261.

([4]) M. P. Delorme a mesuré le spectre infrarouge entre 80 et 250 cm$^{-1}$.

([5]) D'après P. Barchewitz et M. Parodi, *J. Phys. Rad.*, 10, 1939, p. 143.

([6]) C. Finbak et O. Hassel, *Z. Phys. Chem.*, B, 36, 1937, p. 301.

([7]) Ben Post, *Acta Crystal.*, 12, 1959, p. 349.

([8]) J. Timmermans, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 331.

([9]) J. Sobielman, *Isw. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 17, 1953, p. 554; Rakov, *Opt. Spektr.*, 7, 1959, p. 202.

(*Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne,*
*1, rue Victor Cousin, Paris Ve*).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude cristallographique et propriétés électriques des alliages de composition* $CrTe_x$. Note (*) de MM. **Kieu Van Con** et **Jacques Suchet**, présentée par M. Gaston Dupouy.

1. *Introduction.* — Il n'existe pas actuellement de données complètes sur le diagramme de phases du système Cr-Te et les renseignements sur les propriétés de ces alliages ne peuvent être considérés comme définitifs. Divers auteurs ont étudié les propriétés cristallographiques [Haraldsen et coll. (1)], magnétiques [Haraldsen et coll. (2), Guillaud (3), Galperin et coll. (4)] et électriques [Gaidoukov et coll. (5), Grajdankina et coll. (6)] de ce système. Mais les résultats expérimentaux obtenus dans ces diverses publications ne sont pas en bon accord en raison de la difficulté de connaître la composition stœchiométrique précise de l'échantillon étudié. Une étude cristallographique très soigneuse était donc nécessaire pour déterminer avec exactitude la nature des phases et leurs limites d'homogénéité.

Par ailleurs, les travaux poursuivis par l'un d'entre nous pour prévoir, sur la base du modèle cristallochimique (7), la semi-conductibilité des composés minéraux, l'avaient conduit à s'intéresser aux composés cristallisant dans les structures $B_1$ (sel gemme) ou $B_8$ (nickeline, qui peut être considérée comme une distorsion de la précédente) (8). Les liaisons interatomiques dans ces cristaux utilisent, soit des orbitales $d^2p$, soit des orbitales $p^3$, et le second cas, analogue à celui de NaCl ou PbS, devrait entraîner la semi-conductibilité (9). Parmi les différents composés de formule TX (T étant un élément de la première série de transition et X un métalloïde des colonnes V ou VI de la classification) appartenant à ce groupe, les seules exceptions possibles étaient MnAs, MnSb, CrSb et CrTe. La résistivité des trois premiers présente un coefficient de température négatif au-dessus de la température de couplage, de sorte qu'on peut envisager un recouvrement des bandes d'énergie aux basses températures, en accord avec la théorie de Vonsovskii (10), mais le cas de CrTe devait être examiné de plus près, son ferromagnétisme lui donnant un intérêt particulier (11).

Divers lingots de composition variable entre 47 et 62 % d'atomes de tellure ont été préparés. Les matières premières utilisées étaient du chrome électrolytique et du tellure en poudre, tous deux de pureté 99,999 %. Ces éléments, placés dans des ampoules de quartz scellées sous vide, se combinaient lors d'un premier traitement thermique à 1050° pendant trois jours. Les lingots étaient ensuite soumis à une fusion en haute fréquence à 1250°C. Pour les compositions pauvres en tellure, on a également utilisé un traitement par fusion de zone, qui rassemble en queue de lingot le chrome non combiné.

2. *Étude cristallographique.* — Nous avons commencé l'étude par l'examen de diagrammes de Debye-Scherrer. Pour les faibles teneurs en tellure, on constate l'apparition de chrome libre, tandis que pour les fortes teneurs, une partie du tellure ne se combine pas. Le domaine d'homogénéité s'étend de 52 à 61 % d'atomes de tellure. Dans cet intervalle, la maille cristallographique élémentaire est une déformation monoclinique du réseau hexagonal de la nickeline NiAs. Les paramètres $a$ et $c$ ont été calculés par la méthode d'extrapolation successive et l'angle $\beta$ est déduit du dédoublement de la raie (215). Leur variation est indiquée par le tableau ci-dessous :

| | $a$ (Å). | $c$ (Å). | $\beta$. |
|---|---|---|---|
| $CrTe_{1,10}$.............. | 4,05 | 6,18 | 90°,36 |
| $CrTe_{1,25}$.............. | 4,02 | 6,14 | 90,90 |
| $CrTe_{1,33}$.............. | 3,98 | 6,07 | 91,31 |
| $CrTe_{1,47}$.............. | 3,96 | 6,03 | 90,40 |
| $CrTe_{1,50}$.............. | 3,95 | 5,94 | 90,10 |

La contraction du réseau sans changement de structure, lorsque la teneur en tellure augmente, indique l'apparition de lacunes de chrome. Pour préciser le caractère ordonné (surstructure) ou désordonné de celles-ci, nous avons repris l'étude sur des diagrammes de Seemann-Bohlin, avec

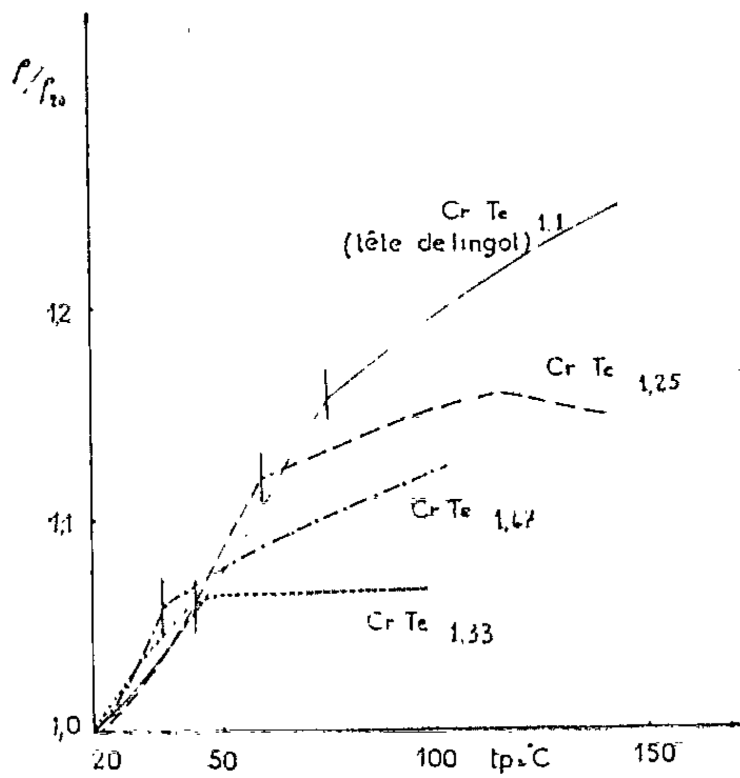



Fig. 1.

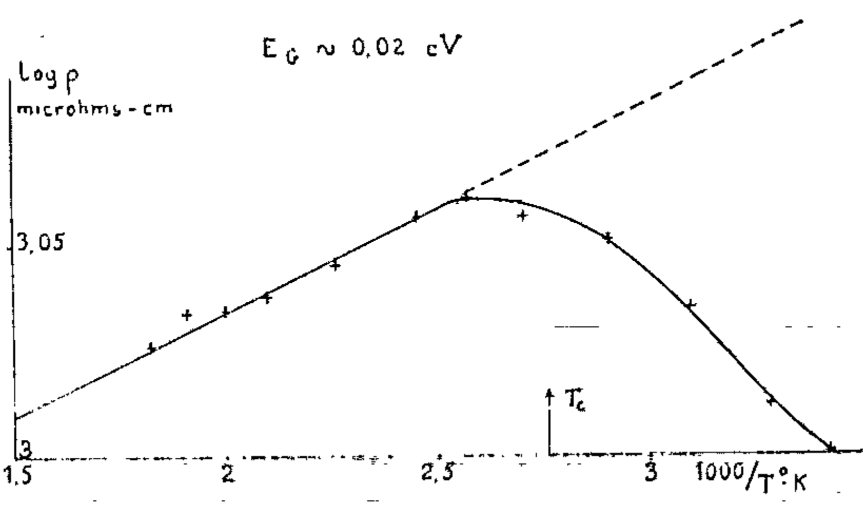



Fig. 2.

le rayonnement $K_\alpha$ du cuivre fourni par un monochromateur à lame courbe. Ces diagrammes mettent mieux en évidence, aux valeurs élevées de $x$, d'une part le dédoublement de certaines raies et, d'autre part, la présence de faibles raies supplémentaires, particulièrement nettes vers 57 % d'atomes de tellure. Le premier phénomène traduit la déformation du réseau tandis que le second peut indiquer, soit une seconde phase, soit une surstructure.

L'existence de la surstructure est probable, car la position de ces raies correspond à la structure lacunaire ordonnée de maille monoclinique centrée trouvée par Bertaut ([12]) pour $Cr_3Se_4$. Une étude sur monocristaux a apporté une confirmation de cette hypothèse.

3. *Étude électrique.* — La variation relative de résistivité entre l'ambiante et 150°C est indiquée par la figure 1. Bien que l'interprétation de ces courbes soit délicate, on note sur chacune d'elles la présence d'un point singulier. Nous n'avons pas représenté les courbes de retour, de 150°C à l'ambiante, mais celles-ci ne se superposent pas aux courbes d'aller. Enfin, on note l'existence d'un maximum de résistivité pour la composition $x = 1,25$.

La température $T_s$ du point singulier décroît lorsque $x$ augmente, ainsi que l'avaient constaté Gaidukov et coll. ([5]) pour deux compositions. Elle s'accordre avec la décroissance de la température de Curie constatée, d'après des mesures magnétiques, par Galperin ([4]) (*cf.* tableau ci-dessous).

| | T(°C). | | |
|---|---|---|---|
| | $T_s$. | $T_s$([5]). | $T_c$([4]). |
| $CrTe_{1,10}$ | 75 | – | 96 |
| $CrTe_{1,25}$ | 60 | – | 89 |
| $CrTe_{1,33}$ | 44 | 57 | 59 |
| $CrTe_{1,47}$ | 36 | 20 | 21 |

Pour comprendre le décalage présenté par les courbes de résistivité lors de la montée et de la descente en température, nous avons à nouveau déterminé la structure cristallographique de quelques échantillons après cette mesure, et trouvé une légère diminution du paramètre $a$, qui passe par exemple de 4,058 à 4,052 Å pour $CrTe_{1,1}$ et de 3,962 à 3,960 Å pour $CrTe_{1,47}$. Une déformation analogue avait été signalée par Greenwald et coll. ([13]) et Rooksby et coll. ([14]) au voisinage de la température de Néel pour différents oxydes et sulfures antiferromagnétiques. Cette déformation est très probablement responsable du décalage des courbes, car une dissociation du composé est exclue à une température aussi basse. Une seconde mesure de résistivité révèle en outre que $T_s$ a diminué. Ces phénomènes tendent à disparaître lorsqu'on se rapproche de $CrTe_{1,5}$.

Le maximum de résistivité présenté d'une manière très reproductible par plusieurs lingots de composition $CrTe_{1,25}$ est particulièrement intéressant par l'analogie qu'il suggère avec ceux de MnAs, MnSb, CrSb, et d'autres composés plus complexes. Les travaux d'Irkhin et Turov, cités par Vonsovskii ([10]), utilisent le traitement collectif des électrons et prévoient, au-dessous du point de Curie ou de Néel d'un semi-conducteur, une diminution de l'énergie d'activation $E_G$ pouvant aller jusqu'à sa disparition. Or, si ces composés sont semi-conducteurs, $E_G$ y est faible : nous avons trouvé par exemple 0,2 eV pour CrSb et la figure 2, en coor-

donnée logarithmique en fonction de $1/T$, suggère 0,02 eV pour $CrTe_{1,25}$. Il ne serait donc nullement anormal d'observer un comportement métallique apparent pour $T < T_c$.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) H. HARALDSEN et A. NEUBER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 234, 1937, p. 353.
(2) H. HARALDSEN et M. MEHMEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 388.
(3) C. GUILLAUD, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1224.
(4) P. M. GALPERIN et T. M. PEREKALINE, *Dokl. Akad. Nauk* (U. R. S. S.), 69, 1949, p. 19.
(5) L. G. GAIDOUKOV, V. N. NOVOGROUDSKII et I. G. FAKIDOV, *Fiz. Metal. Metall.* (U. R. S. S.), 9, 1960, p. 152.
(6) M. P. GRAJDANKINA et L. G. GAIDOUKOV, *J. Exp. Teoret. Phys.* (U. R. S. S.), 40, 1961, p. 433.
(7) J.-P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 156.
(8) J.-P. SUCHET, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 497.
(9) J.-P. SUCHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2080.
(10) S. V. VONSOVSKII, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 264.
(11) J.-P. SUCHET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2563.
(12) F. BERTAUT et M. CHEVRETON, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.
(13) S. GREENWALD et J. S. SMART, *Nature* (G. B.), 166, 1950, p. 523.
(14) H. P. ROOKSBY et N. C. TOMBS, *Nature* (G. B.), 167, 1951, p. 364.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide* et *Laboratoire de Cristallographie*, *C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RAYONS COSMIQUES. — *Sur un changement de la morphologie des gerbes d'Auger aux très hautes énergies.* Note (*) de M. **André Cachon**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On sait que les gerbes d'Auger représentent le phénomène de plus haute énergie quantique connu. Au Congrès de La Paz (juillet 1962), Linsley, du groupe du Professeur Rossi de M. I. T., a signalé l'enregistrement d'une gerbe dont le nombre total de particules au niveau de sa détection (Volcano Ranch, 1800 m) est de $3,6.10^{10}$. L'énergie du corpuscule primaire responsable de cette gerbe est estimée être de l'ordre de $7.10^{19}$ eV. La fréquence d'arrivée de ces corpuscules peut se mettre sous la forme d'un « spectre intégral », bien représenté par une loi de puissance : $N_{\geq E} = N_0 E^{-\gamma}$ ($N_{\geq E}$ est le nombre de corpuscules primaires d'énergie supérieure ou égale à E, $N_0$ une constante et $\gamma$ un coefficient sensiblement constant de l'ordre de 2,2); ce spectre ne présente aucun signe de fléchissement jusqu'aux plus hautes valeurs connues actuellement ([1]).

Or la morphologie de ces gerbes est due aux phénomènes suivants : un corpuscule primaire (proton, probablement dans la majorité des cas) rencontre un noyau d'oxygène ou d'azote de l'atmosphère terrestre, et dans l'interaction à ultra-haute énergie résultante, il y a création de nombreuses particules secondaires, qui, du point de vue de leurs propriétés, peuvent être classées en deux groupes :

1° *la composante* N formée des particules possédant la propriété de produire des interactions nucléaires secondaires. Ces particules sont essentiellement les nucléons, les mésons $\pi$ chargés, et, dans une proportion mal connue, les particules étranges. Certaines particules de la composante N (notamment les mésons $\pi^{\pm}$) termineront leur vie en formant des mésons $\mu^{\pm}$ par désintégration, créant alors une *composante pénétrante*;

2° *la composante photoélectronique* qui, comme son nom l'indique, est formée de photons et d'électrons. Elle est de loin celle qui fournit le plus de particules ($\sim$ 98 %) et c'est pour cela qu'elle est la plus efficace pour la détection de la gerbe. L'origine de cette composante est la désintégration des mésons $\pi^0$ produits dans les interactions successives engendrées par la composante N. Le méson $\pi^0$ a une vie moyenne extrêmement courte ($\tau_0 \simeq 3.10^{-16}$ s) et, dans les conditions usuelles, il se désintègre en deux photons qui donneront naissance à une cascade photoélectronique. La brièveté de la vie des mésons $\pi^0$ leur donne un parcours très réduit, ce qui les empêche d'interagir nucléairement, comme les mésons $\pi^{\pm}$, car en l'absence d'informations expérimentales précises, on peut supposer que leur parcours d'interaction nucléaire est le même que celui de ces derniers.

Le but de cette Note est de montrer qu'il n'en est plus ainsi lorsqu'on envisage les très hautes énergies accessibles actuellement à l'expérience, et qu'alors il faut tenir compte de la possibilité d'interaction des mésons $\pi^0$. En effet, l'allongement relativiste des temps peut donner à ces corpuscules une vie assez longue pour que la distance parcourue (à la vitesse $c$ pratiquement) dans l'air soit de l'ordre du libre parcours moyen d'interaction ($\sim$ 70 g/cm²). Il y aura donc compétition entre les deux modes de disparition du méson $\pi^0$ à partir d'une certaine énergie, et, pour des énergies plus hautes, la disparition par interaction l'emportera sur la désintégration. Ceci diminuera l'intensité de la composante photoélectronique au profit de celle de la composante N; le rapport de ces intensités variera et la morphologie des gerbes sera changée. Les conséquences de ceci seront examinées dans une publication ultérieure.

Voyons maintenant à quelle énergie se produit ce phénomène :

La vie apparente du méson $\pi^0$ est

$$\tau = \tau_0 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Son énergie est

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$ ($m_0 c^2$, masse au repos du méson $\pi^0$, vaut en unité eV : $1,35 . 10^8$),

d'où

$$\tau = \tau_0 \frac{W}{m_0 c^2}$$

et son parcours avant désintégration sera

$$R_d = c\tau = c\tau_0 \frac{W}{m_0 c^2},$$

En l'absence d'informations plus précises, le libre parcours moyen d'interaction nucléaire du méson $\pi^0$ peut être pris égal à celui des mésons $\pi^{\pm}$, soit $R_n \simeq 70$ g/cm² (²).

Examinons maintenant pour quelle énergie $W_t$ du méson $\pi^0$ les valeurs de $R_d$ et $R_n$ sont du même ordre. $R_n$ est un parcours massique (exprimé en grammes par centimètre carré). Le phénomène qui nous intéresse n'a lieu que pour les mésons $\pi^0$ de très haute énergie, c'est-à-dire ceux produits dans la première interaction du corpuscule primaire. Celle-ci a lieu en moyenne à l'altitude de 18 km, où la densité de l'air est de l'ordre de 1/10 de celle mesurée au niveau de la mer. Elle vaut donc environ $1,3 . 10^{-4}$. Le parcours géométrique correspondant sera

$$\frac{70}{1,3 . 10^{-4}} = 5,4 . 10^5 \text{ cm}.$$

L'égalisation des deux parcours aura lieu pour l'énergie $W_t$ exprimée en électrons-volts, telle que

$$c\tau_0 \frac{W_t}{m_0 c^2} = 5,4.10^5$$

ou

$$3.10^{10} \times 3.10^{-16} \times \frac{W_t}{1,35.10^8} = 5,4.10^5$$

et

$$W_t \simeq 8.10^{18}\, \text{eV}.$$

On peut admettre qu'une énergie de cet ordre, pour un méson $\pi^0$ créé dans la première interaction produite par un proton primaire, correspondrait, pour ce proton, à une énergie comprise entre $10^{20}$ et $10^{21}$ eV. Actuellement, les grandes expériences effectuées à Volcano Ranch arrivent presque à cette limite, et si, comme c'est probable, l'énergie enregistrée dans le futur augmente encore, on aura à tenir compte de cet effet.

Examinons qualitativement les conséquences de ceci. Après la première interaction du corpuscule primaire (qui, comme on l'a vu, est la seule à prendre en considération pour rester dans le domaine des énergies accessibles actuellement) nous avons les deux composantes habituelles créées : la composante N, qui va se développer normalement et donner au sol une composante pénétrante et une composante photoélectronique de mêmes intensités que celles données dans le cas classique, et une composante formée de mésons $\pi^0$, qui, au lieu de diviser son énergie en photons et électrons, va interagir et reformer des gerbes. Ces dernières auront une composante N à leur tour, si bien qu'au sol l'énergie du corpuscule primaire sera partagée différemment entre ces deux composantes; le rapport :

$$\frac{\text{Nombre de particules pénétrantes}}{\text{Nombre d'électrons}}$$

augmentera, et le nombre total de particules de la gerbe diminuera (les particules lourdes emportant plus d'énergie). De plus, la distribution latérale des particules à un niveau donné sera affectée elle aussi. Cependant les conséquences quantitatives de cet effet dépendront du modèle adopté pour la structure de la grande gerbe et seront examinées ultérieurement.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) Il semblerait même que ce spectre aille en s'accroissant aux très hautes valeurs de E; ceci serait dû à l'apport de rayonnement cosmique primaire par les galaxies extérieures. Mais cet effet demande à être précisé.

(2) Si ce parcours s'avérait être plus court, l'effet se produirait pour des valeurs plus basses de l'énergie primaire; si, au contraire, il était plus long, et si, à la limite, le méson $\pi^0$ n'avait pas d'effets nucléaires, il suffirait de prendre une énergie environ trois fois plus grande pour que le parcours de désintégration soit égal à $5,4.10^5 \times 3 = 16,2.10^5$ cm, soit 16 km, et les mésons $\pi^0$ arrivent au sol sans se désintégrer, contribuant là encore à affaiblir la composante électronique.

(*Observatoire du Pic-du-Midi, Bagnères-de-Bigorre, Hautes-Pyrénées.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hydratation des aluminates de calcium en présence de vapeur d'eau.* Note (*) de M. **Paul Longuet** et M^lle^ **Michèle de Tournadre**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions d'hydratation des aluminates de calcium sont des phénomènes fortement exothermiques d'assez longue durée, cela nous a incité à employer une méthode calorimétrique. Nous avons utilisé l'appareil E. Calvet qui permet de suivre l'évolution des phénomènes thermiques en fonction du temps.

Disons tout de suite qu'en présence de vapeur d'eau la durée de la réaction est encore plus grande qu'en milieu liquide; la bonne stabilité des microcalorimètres nous a permis des enregistrements de longue durée.

*Dispositif de mesure* (*fig.* 1). — Nous avons employé l'appareillage utilisé par le Professeur Calvet pour les mesures microcalorimétriques d'adsorption (1) il consiste à disposer, suivant l'axe de la cellule laboratoire du microcalorimètre contenant de l'eau liquide, un tube muni d'un robinet qui peut être commandé de l'extérieur de l'appareil.

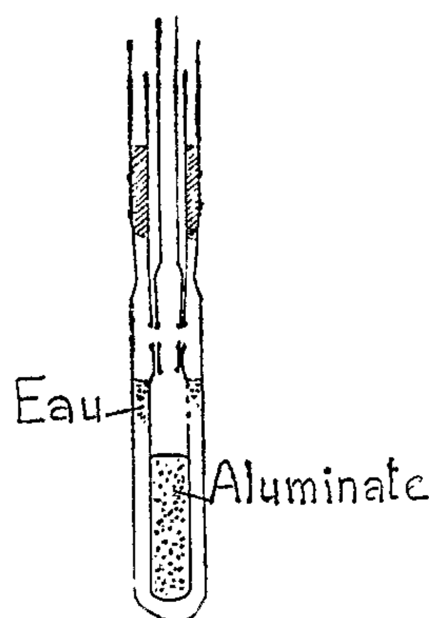



Fig. 1.

Dans ce tube on place le solide (ici l'aluminate); lorsqu'on ouvre le robinet la vapeur d'eau peut pénétrer au dessus de la poudre.

Après l'expérience la pesée du tube permet de déterminer la quantité d'eau fixée par l'aluminate. La préparation de ces corps a été faite au Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques.

*Description des enregistrements.* — Nous avons hydraté dans ces conditions l'aluminate monocalcique et l'aluminate tricalcique à la température de 30°C.

*Aluminate monocalcique.* — Les thermogrammes (*fig.* 2) présentent plusieurs maximums successifs. Le premier est atteint rapidement (environ 20 mn). On observe ensuite un deuxième au bout de 4 h, et un troisième

une trentaine d'heures après le début de l'expérience. Après ce dernier maximum la courbe revient très lentement au zéro. La durée totale de l'expérience est de 39 jours.

La quantité d'eau fixée est de 54,6 % d'aluminate anhydre.

Le produit de la réaction a été examiné aux rayons X.

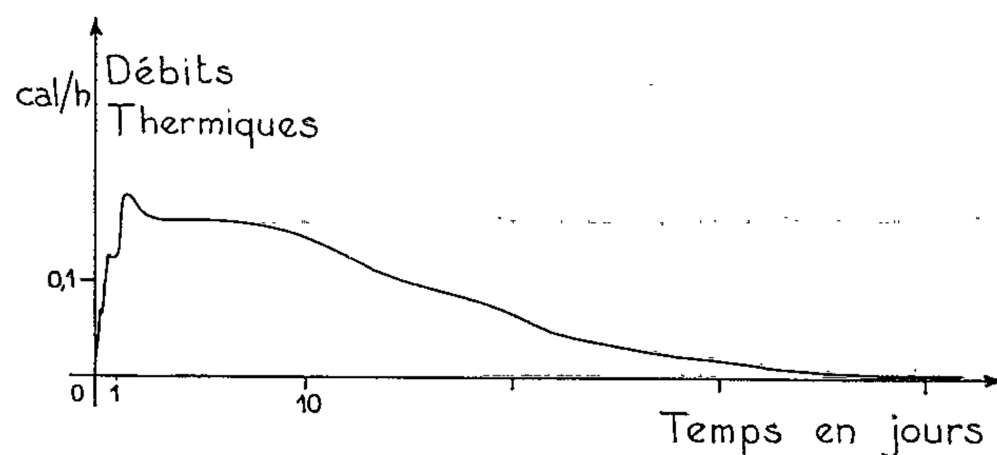



Fig. 2.

Le spectre a montré que l'hydrate obtenu était l'aluminate tricalcique cubique $Al_2O_3$; 3 CaO; 6 $H_2O$ bien caractérisé sans aucune trace de carbonatation.

La chaleur dégagée est de 263,5 cal par gramme d'aluminate monocalcique anhydre. On observe pas la prise en masse de l'aluminate.

Parallèlement à ces mesures, on a réalisé hors du microcalorimètre un essai avec le même dispositif expérimental. Des pesées, à intervalle de

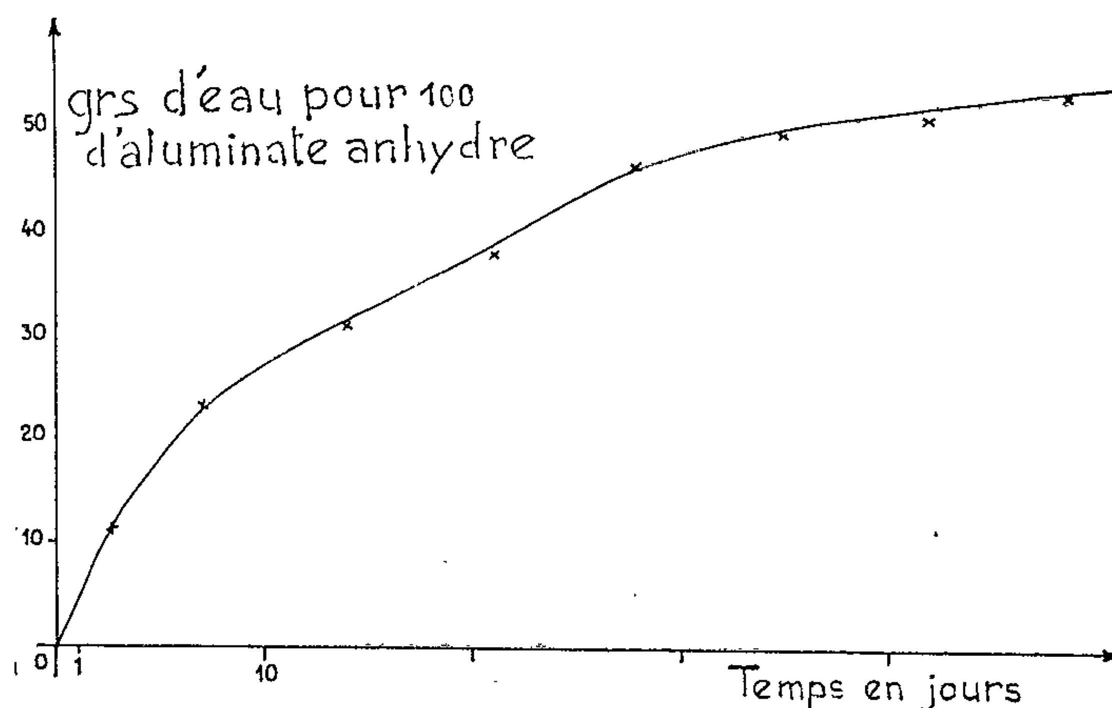



Fig. 3.

temps égaux, nous ont permis de tracer une courbe de reprise de poids (*fig.* 3) D'un aspect régulier elle ne présente aucun accident correspondant aux maximums des thermogrammes.

Nous avons entrepris alors un essai à température plus basse : 10°C. Mais l'extrême lenteur de la réaction à cette température nous a contraint à arrêter l'enregistrement avant la fin de la réaction. On peut dire seule-

ment que le début du thermogramme présente, au ralenti, un aspect semblable à ceux qu'on a obtenus à 30°C. Le produit recueilli après 20 jours avait repris seulement 12 % d'eau. Son spectre X montre une très forte proportion d'aluminate monocalcique anhydre; il présente en outre des raies moins nettes correspondant à l'aluminate monocalcique hydraté et à l'aluminate tricalcique cubique.

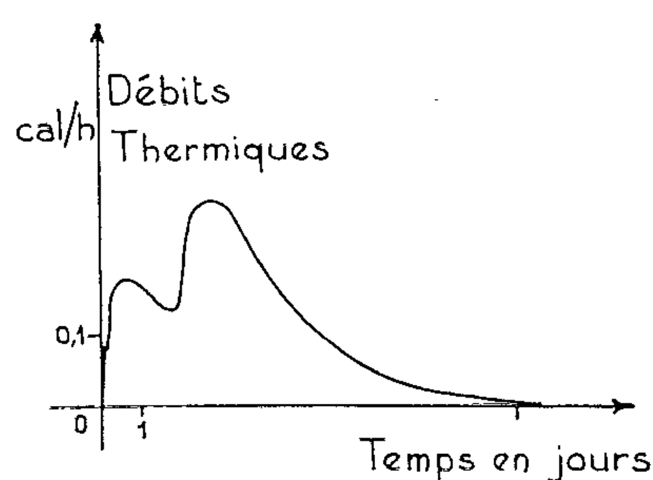



Fig. 4.

La courbe de reprise de poids montre également le ralentissement de la réaction. Un essai prolongé pendant 162 jours à température intermédiaire (17°) a montré la reprise de 71,4 % d'eau et une carbonatation partielle.

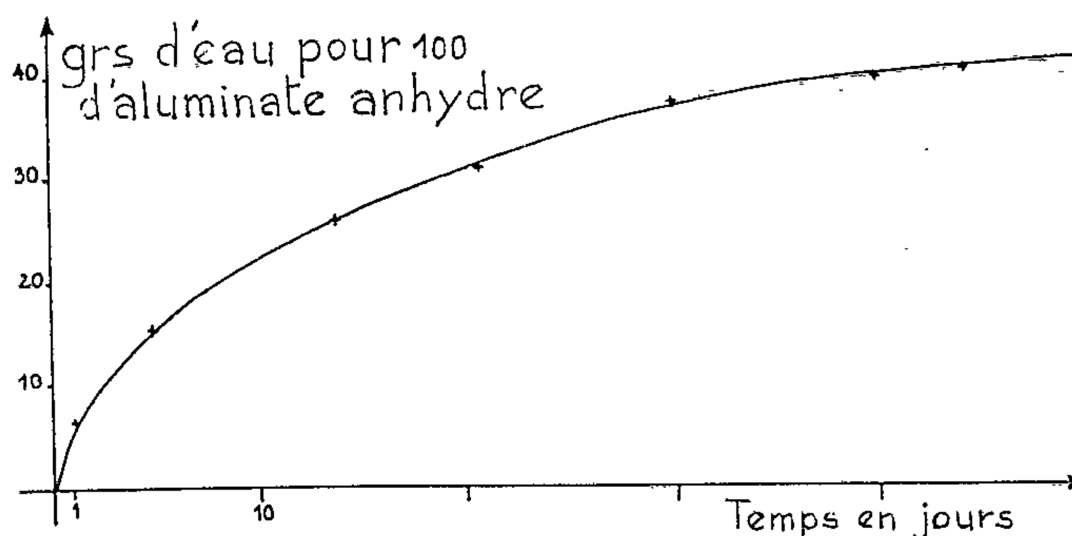



Fig. 5.

*Aluminate tricalcique.* — Le début du thermogramme correspondant à l'aluminate tricalcique a un aspect assez semblable à celui du monocalcique. La courbe (*fig.* 4) atteint rapidement un premier maximum, qui est suivi d'un deuxième au bout d'une vingtaine d'heures.

Il semble ensuite que les phénomènes soient bien différents. En effet au bout de 40 h il se produit un brusque dégagement de chaleur comme s'il se superposait un nouveau phénomène beaucoup plus exothermique. La courbe atteint un troisième maximum très arrondi et revient au zéro. L'effet thermique est terminé au bout de 10 jours. La quantité d'eau fixée par l'aluminate anhydre correspond à 2,3 $H_2O$ pour une molécule $Al_2O_3$-3 CaO.

La chaleur dégagée est de 102 cal par gramme d'aluminate anhydre. Si l'on continue la mesure, l'aluminate continue à fixer de l'eau sans qu'il se manifeste d'effet thermique mesurable. Le produit final n'a pas de cohésion, il n'y a pas de prise en masse. L'hydrate formé a donné le spectre X de l'aluminate tricalcique cubique.

La courbe de reprise de poids par contre, ne présente pas de points singuliers (*fig.* 5) .Il semble donc que le début de la réaction corresponde à un phénomène fortement énergétique après lequel la fixation d'eau se fait en libérant peu d'énergie. Ces résultats sont à rapprocher des travaux de Bussem ([2]), de Lea ([3]) et de Buttler ([4]) qui ont établi au cours de la déshydratation progressive de l'aluminate tricalcique cubique, que les deux dernières molécules d'eau étaient plus fortement liées que les quatre autres. Nous avons cherché à identifier la phase formée aussitôt après la fin du phénomène thermique. Le spectre X obtenu présente les raies de l'aluminate tricalcique cubique à côté d'autres raies plus faibles qui indiquent la présence d'aluminate tricalcique anhydre et de carboaluminate. On ne peut donc conclure que la totalité de l'aluminate anhydre ait passé par un stade intermédiaire moins hydraté avant la formation de $Al_2O_3$-3 CaO-6 $H_2O$.

*Conclusion.* — On peut dire en conclusion que les aluminates monocalcique et tricalcique s'hydratent lentement mais totalement en présence de vapeur d'eau à 30°C. A cette température l'hydratation conduit au même produit $Al_2O_3$-3 CaO-6 $H_2O$. Aux températures plus basses la réaction est très lente parce que la tension de la vapeur d'eau est nettement plus faible et la vitesse de la réaction d'hydratation est ralentie. Les essais a 10°C n'ont pas été jusqu'à ce jour poursuivis assez longtemps pour que l'aluminate monocalcique s'hydrate totalement. Les spectres X indiquent que cette hydratation partielle aboutit à un mélange d'aluminate tricalcique cubique et d'aluminate moins riches en chaux. Une étude ultérieure nous renseignera sur l'évolution de ces produits à 10°C.

(*) Séance du 11 mars 1963.

([1]) E. CALVET, *Microcalorimétrie*, Masson, 1956.
([2]) BUSSEM, Symposium de Stokholm, 1938.
([3]) LEA, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 1952.
([4]) BUTTLER, *Thèse*, Aberdeen, 1958.

*Centre d'Études et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 23, rue de Cronstadt, Paris 15e.*
*(Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique de quelques amines aliphatiques simples; influence de la présence de petites quantités d'eau.* Note (*) de M. **Bernard Pouyet**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des conductivités électriques permet de mettre en évidence et de doser de très faibles quantités d'eau au sein de quelques amines aliphatiques simples. Cette méthode sensible permet un dosage de l'eau à partir de 30 mg/l environ. La conductivité apparaît dans ce cas, comme un critère de pureté, supérieur à la cryoscopie à laquelle cependant elle doit nécessairement rester associée.

La cryoscopie, souvent utilisée pour déterminer le degré de pureté des substances organiques, se révèle insuffisante lorsque les quantités d'impuretés sont très petites.

Pour les amines primaires aliphatiques utilisées, les principales impuretés minérales et organiques sont éliminées par une ou plusieurs distillations. Parmi ces impuretés, il est un produit particulièrement indésirable : l'eau. Il semble, en effet, que la présence de faibles quantités d'eau permette le développement de certaines réactions telles que l'absorption du gaz carbonique. Il s'ensuit que les manipulations sur des amines purifiées doivent se faire à l'abri de l'air puisqu'on trouve dans l'atmosphère, à la fois, l'humidité et le gaz carbonique suffisants pour les polluer.

Toute mesure cryoscopique étant insuffisante pour mettre en évidence et pour doser de faibles quantités d'eau, nous avons employé la méthode conductimétrique. En effet, les amines ont une constante diélectrique faible (4 environ) (1). Elles ne peuvent donc pas ioniser les électrolytes de façon sensible en l'absence d'eau [(2), (3)]. Dans de telles conditions, l'élimination de l'eau résiduelle conduit à augmenter la résistivité (4).

C'est en vue de préciser la quantité d'eau présente au sein de ces amines que nous avons effectué ces mesures : elles ont porté sur les trois premiers termes liquides à température ordinaire : *n*-propylamine, *n*-butylamine, *n*-amylamine.

Les courbes tracées ci-après montrent la variation de la conductivité pour les mélanges d'amines et d'eau en fonction des quantités d'eau, à 25°C.

A l'aide de ces courbes et par extrapolation, nous obtenons les conductivités correspondant à une quantité d'eau nulle, c'est-à-dire les conductivités des amines pures anhydres. Les valeurs ainsi trouvées sont voisines de celles mesurées pour la concentration en eau la plus faible que nous ayons obtenue. La limite ainsi atteinte est environ 30 mg/l, soit sensiblement de l'ordre de $10^{-3}$ mole/l. Il n'est guère possible de diminuer la conductivité au-delà des valeurs indiquées ici. Pour obtenir une valeur

inférieure il serait nécessaire d'effectuer une désionisation des amines car la conductivité résiduelle est provoquée également par d'autres ions étrangers et par les ions amines eux-mêmes.

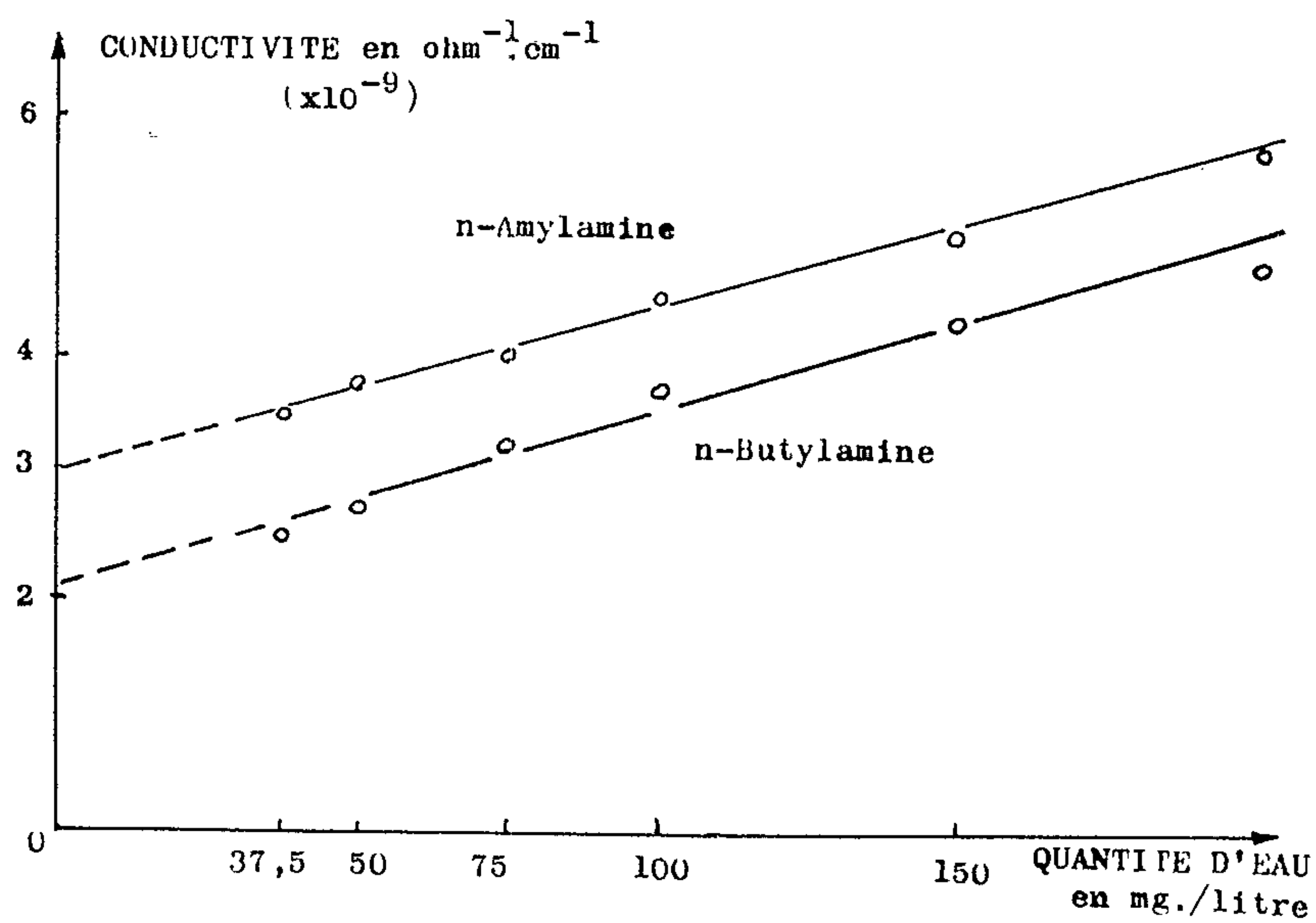



Fig. 1.

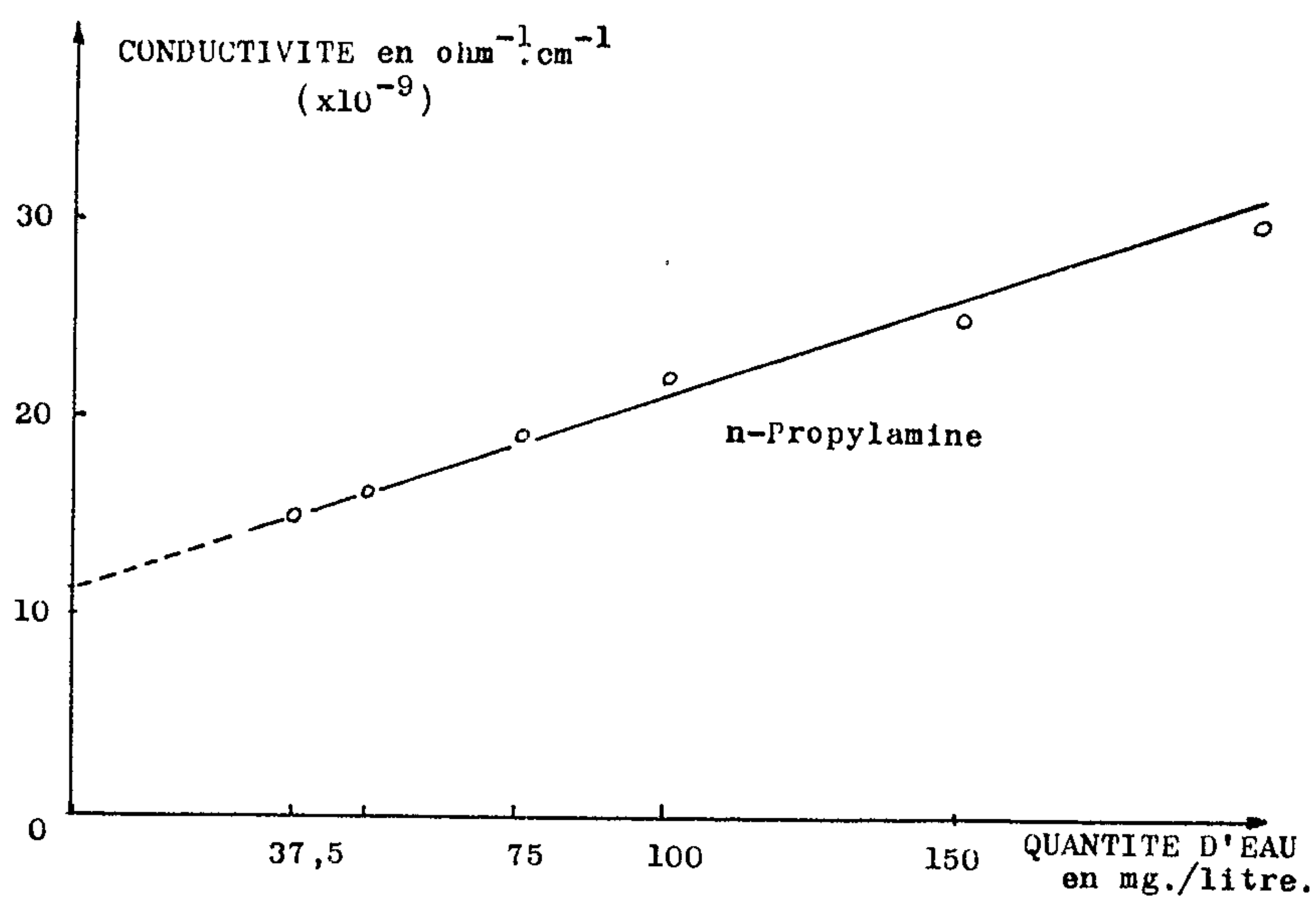



Fig. 2.

Pour les concentrations supérieures à 30 mg/l, il est donc possible de mettre en évidence par mesures de conductimétrie des quantités d'eau très faibles, la méthode se révélant ici, meilleure que la cryoscopie.

La valeur de la température de fusion, généralement adoptée comme indice de pureté, doit donc nécessairement être associée, dans le cas des amines, à la valeur de la conductivité électrique; c'est seulement l'ensemble de ces deux mesures qui permet de conclure à une pureté suffisante.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) A. A. Maryott et E. A. Smith, *Table of dielectric constants of pure liquids*, Circulaire du N. B. S., août 1951.

(2) N. Felici, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3690.

(3) N. Felici, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 953.

(4) R. Guizonnier et F. Taris, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 943.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, Lyon.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la taille du grain* $\gamma$, *sur la morphologie des alliages uranium-molybdène après transformations* $\gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$. Note (*) de M. **Jacques Decours**, Mmes **Jacqueline Lefranc** et **Jeanne Lehmann**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les alliages uranium-molybdène de faibles teneurs, la taille et la forme du pseudo-grain $\alpha$ dépendent de la microstructure préexistant dans le domaine $\gamma$. Cette influence se traduit par une modification du mécanisme de croissance de la phase $\beta$ et par une modification de la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$.

Dans les alliages uranium-molybdène de teneurs comprises entre 1 et 2 % en poids de molybdène, nous avons montré l'influence de la microstructure préexistant dans le domaine $\gamma$, sur la morphologie obtenue après les transformations $\gamma \rightarrow \beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$.

Cettte influence se traduit par des différences importantes dans la taille et dans la forme du pseudo-grain $\alpha$. Celui-ci est constitué par des lamelles alternées des deux phases $\alpha$ et $\gamma$, groupées par paquets dans lesquels la phase $\alpha$ possède une orientation cristallographique donnée.

Nous avons mis en évidence deux effets reliés à la taille du grain $\gamma$.

1° Une modification dans le mécanisme de croissance de la phase $\beta$. Lors de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$, la phase $\beta$ est précipitée dans la phase $\gamma$ sous forme de lamelles parallèles formant une structure de Widmanstätten [1]. Lors des transformations ultérieures $\beta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$, la morphologie lamellaire produite à plus haute température est conservée, la forme du pseudo-grain $\alpha$ est ainsi dépendante du mode de croissance de la phase $\beta$.

Dans le cas d'une structure à gros grains $\gamma$ : 1 mm, la croissance des lamelles $\beta$ se fait longitudinalement. Celles-ci restent parallèles et le pseudo-grain $\alpha$ présente un aspect orienté et des contours rectilignes (*fig.* 1 et 2).

Dans le cas d'une structure $\gamma$ à grains fins : 80 à 100 $\mu$, la croissance longitudinale des lamelles est freinée par les joints des grains $\gamma$, le développement de la phase $\beta$ se fait latéralement, ce qui conduit à une perte rapide de cohérence avec la phase mère $\gamma$. Le parallélisme entre les lamelles disparaît et le pseudo-grain $\alpha$ présente des contours irréguliers et déchiquetés (*fig.* 3 et 4).

2° Une modification de la cinétique de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ correspondant à un accroissement de la période d'incubation et à un déplacement du diagramme TTT vers la droite lorsque l'alliage présente une structure $\gamma$ à gros grains.

Nous pouvons ainsi faire un rapprochement entre l'hérédité du grain $\gamma$ dans les alliages U-Mo et l'hérédité du grain austénitique dans les aciers. Une température d'austénisation élevée favorise à la fois le déplacement des courbes TTT vers des temps plus longs et la formation de structures



Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Alliage U-Mo 1,1 %; grain $\gamma$ : 1 mm.
Pseudo-grain $\alpha$ orienté à contours rectilignes.

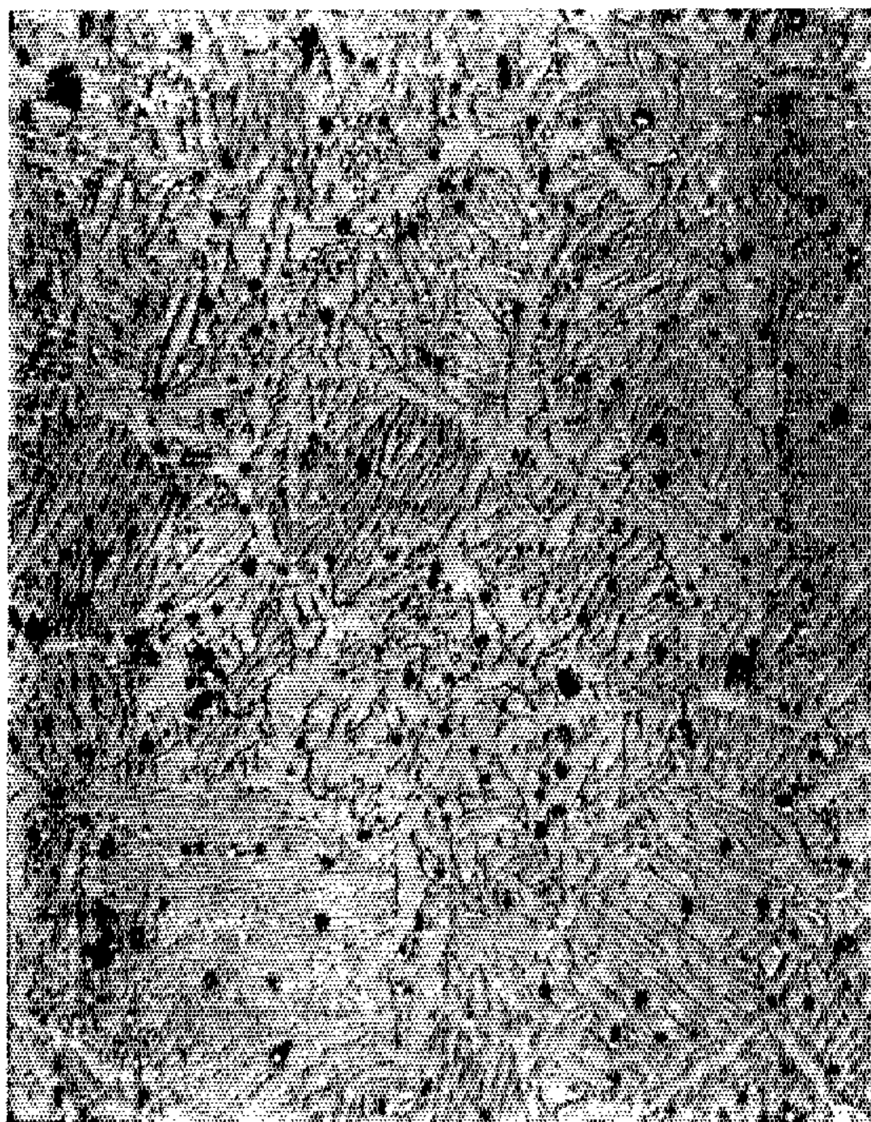


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Alliage U-Mo 1,1 %; grain $\gamma$ : 80 à 100 $\mu$. Pseudo-grain $\alpha$ déchiqueté, à contours irréguliers.

orientées, par élargissement des domaines des constituants : ferrite aciculaire et bainite (²).

Cette hérédité du grain $\gamma$ a, par conséquent, des effets importants sur les structures des alliages à 1,1 % de molybdène élaborés par fusion et coulée. A cette influence s'ajoute celle de la vitesse du refroidissement ultérieur lors du passage du point de transformation $\gamma \rightarrow \beta$.

Dans la partie supérieure d'un lingot coulé en moule préchauffé, la solidification s'effectue lentement (3 à 8 mn) et le grain $\gamma$ atteint 600 $\mu$. Le pseudo-grain $\alpha$ formé ultérieurement présente un aspect orienté, comparable à celui de la figure 2.

Dans la partie inférieure du lingot, la solidification se fait en quelques secondes et la taille du grain $\gamma$ est de l'ordre de 100 $\mu$. Le pseudo-grain $\alpha$ présente alors un aspect et une taille comparables à celui de la figure 4.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(¹) J. Lehmann et N. Azam, à paraître dans le *Journal des Matériaux nucléaires*.

(²) A. Portevin, A. Constant et G. Delbart, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 209.

(*Département de Métallurgie, C. E. N., Saclay.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *L'influence d'un champ magnétique alternatif sur le module élastique d'un métal ferromagnétique.* Note (*) de MM. **André Van Neste** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

En 1949, Parker (1) montrait qu'un champ magnétique alternatif de 60 c/s réduisait le frottement intérieur d'un métal ferromagnétique plus efficacement qu'un champ continu. Depuis lors, plusieurs travaux ont été effectués [(2), (3), (4)]. Toutefois, les opinions des auteurs divergent quant à l'origine de ce phénomène. Nous avons donc entrepris de mesurer le frottement intérieur et le module d'élasticité en fonction de l'amplitude de déformation et ceci pour diverses valeurs du champ magnétique alternatif (60 c/s) parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon.

Le matériau utilisé est du nickel de pureté commerciale (INCO-A). Des fils de 0,60 mm de diamètre et de 20 cm de longueur avaient été préalablement recuits à 1000°C pendant 1 h et refroidis dans le four. Les mesures isothermes ont été effectuées à la température de l'azote liquide (— 191°C) à l'aide d'un pendule de torsion inversé oscillant à environ 2,0 c/s.

Nous présentons l'ensemble de nos résultats expérimentaux sur la figure 1 où nous avons porté le module de cisaillement normalisé ($f^2/f_0^2$) et le frottement intérieur ($Q^{-1}$) en fonction de l'amplitude de cisaillement maximale $\varphi$ mesurée à la surface de l'échantillon, pour différentes intensités du champ alternatif de 60 c/s.

Il est tout à fait remarquable qu'il existe une très nette parenté entre ces familles de courbes et celles que nous avons déjà présentées dans une Note antérieure (5) où nous étudiions l'influence de la température sur la variation des deux mêmes propriétés en fonction de l'amplitude de cisaillement. L'agitation magnétique due à la présence du champ alternatif exercerait donc un effet analogue à celui de l'agitation thermique.

En ceci, le comportement du module est surtout intéressant. Aux faibles amplitudes ($\varphi < 10^{-5}$ rad), l'énergie élastique seule n'est pas suffisante pour causer une réorientation des domaines et donc une déformation additionnelle liée à la magnétostriction; dans ces conditions, le module est sensiblement le module élastique vrai. L'agitation magnétique a pour effet d'abaisser l'énergie nécessaire à cette réorientation; par conséquent, à mesure que le champ augmente, les parois deviennent plus sensibles à l'action de la contrainte élastique; elles se déplacent pour des amplitudes de déformation de plus en plus faibles, causant ainsi une baisse du module élastique et un accroissement du frottement intérieur. Pour des champs magnétiques croissant au-delà de 5 Oe environ, les domaines se fixent de plus en plus selon l'axe longitudinal de l'échantillon et la faible contrainte élastique ne peut plus entraîner leur réorientation selon les axes principaux

de la déformation; le module élastique augmente donc de nouveau alors que le frottement intérieur diminue. Lorsque le champ est suffisamment intense, l'échantillon est dans un état de saturation magnétique parallèlement à l'axe de l'échantillon; le module est dans ce cas le module élastique vrai et il est indépendant de la déformation.

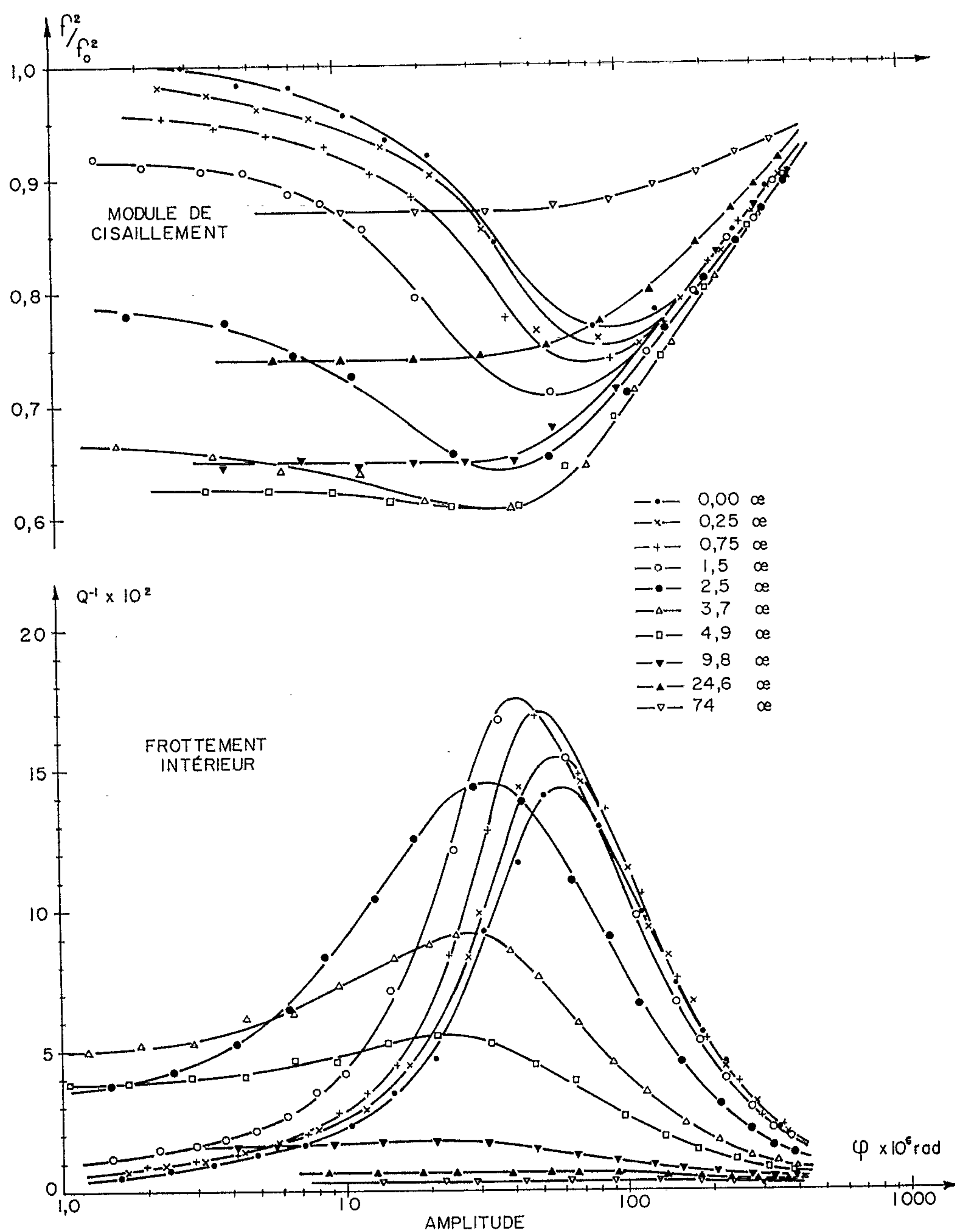



Fig. 1. — Variation du frottement intérieur et du module de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation pour différentes intensités du champ magnétique alternatif.

Aux grandes déformations ($\varphi < 10^{-4}$ rad), l'influence du champ sur le module est relativement moindre et ceci s'explique parce que la déformation additionnelle d'origine magnétostrictive, même si elle est complète, reste toujours faible par rapport à la déformation totale imposée à l'échantillon. Toutefois, le frottement intérieur lui-même peut être affecté lorsque l'énergie magnétique devient suffisamment grande pour orienter les domaines parallèlement à l'axe de l'échantillon. On observe en effet une baisse de $Q^{-1}$ lorsque le champ augmente au-delà d'environ 1,5 Oe.

Pour des déformations intermédiaires, le module passe par un minimum alors que le frottement intérieur passe par un maximum ([6]). Ce dernier maximum se déplace toutefois vers les faibles amplitudes lorsque le champ magnétique s'accroît. A cause de l'agitation magnétique croissante, les parois deviennent plus sensibles à l'action de la contrainte élastique et se déplacent donc pour des amplitudes de déformation moindre.

L'hypothèse de l'hystérésis magnétomécanique justifie donc de façon satisfaisante le comportement du module de cisaillement et du frottement intérieur et l'on ne peut attribuer ce phénomène uniquement aux courants de Foucault aussi bien macroscopiques que microscopiques. D'une part, on ne saurait expliquer à partir des courants induits les variations typiques de frottement intérieur et de module en fonction de l'amplitude observées ici. D'autre part, le frottement intérieur provenant de ces courants devrait être proportionnel à la fréquence; or, nous avons vérifié que dans un cas quasi statique (0,1 c/mn), le module à très faible déformation ($\varphi < 5.10^{-5}$ rad) passe, en fonction du champ magnétique alternatif, par un minimum comparable à celui observé dans le cas dynamique.

De ces faits, nous concluons que l'hypothèse de l'hystérésis magnétomécanique est préférable à celle des courants induits.

(*) Séance du 25 février 1963.

([1]) E. R. PARKER, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 28, 1949, p. 661.
([2]) K. MISEK, *Czech. J. Phys.*, 10, 1960, p. 104.
([3]) B. ROTHENSTEIN, *Czech. J. Phys.*, 11, 1961, p. 179.
([4]) A. W. COCHARD, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 670.
([5]) A. VAN NESTE et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1732.
([6]) A. VAN NESTE et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4024.

(*Université Laval, Québec, Canada.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Modèles d'interaction pour alliages ternaires liquides. Application à des solutions diluées de carbone.* Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les modèles régulier et quasi chimique ternaires sont utilisés pour relier le paramètre d'interaction entre le carbone en solution diluée dans le fer et un deuxième soluté, à l'enthalpie libre de formation du carbure correspondant. La relation, valable pour les éléments voisins du fer dans la classification périodique, ne s'applique pas à certains solutés (Al, Si, P, S, As, Sn, etc.).

Nous avons montré [(1), (2)] que les modèles d'interaction permettent d'estimer les propriétés thermochimiques d'un alliage ternaire liquide à partir de celles des alliages binaires qui le constituent. Pour les solutions de carbone dans le fer, les fortes affinités prescrivent l'emploi du modèle de Guggenheim, facilité par la dilution des solutions : le système d'équations caractéristiques qui n'avait pas de solution analytique dans le cas général, peut, pour de très faibles fractions molaires de carbone et du deuxième soluté ($x_C$, $x_M$) être résolu par un développement limité des nombres de paires si bien que le paramètre d'interaction de Wagner $\varepsilon_C^{(M)}$, support d'un effet spécifiquement ternaire, est complètement explicité en fonction des coefficients d'activité dans les systèmes binaires infiniment dilués :

$$(1) \qquad \varepsilon_C^{(M)} = z\left(1 - \left|\frac{bc}{a}\right|\right),$$

avec

$$\frac{z}{2}\ln a^2 = \frac{\mu}{RT} = \ln \gamma^0_{(C)_M}; \qquad \frac{z}{2}\ln b^2 = \frac{\nu}{RT} = \ln \gamma^0_{(M)_{Fe}}; \qquad \frac{z}{2}\ln c^2 = \frac{\lambda}{RT} = \ln \gamma^0_{(C)_{Fe}}.$$

L'expression (1) est identique à celle citée par Richardson (4). Le nombre de coordination $z$ est celui du fer $\delta$, soit 8. Lorsque $\varepsilon_C^{(M)}$ est petit, un développement limité conduit à l'expression plus explicite donnée par le modèle des solutions régulières ternaires :

$$(2) \qquad \varepsilon_C^{(M)} = \ln \gamma^0_{(C)_M} - \ln \gamma^0_{(C)_{Fe}} - \ln \gamma^0_{(M)_{Fe}}.$$

L'application à des solutions de soufre dans le fer, le nickel et le cobalt liquides, a constitué un essai probant (3) : les valeurs $\varepsilon_C^{(M)}$ calculées à partir des équations (1) ou (2) concordent avec celles mesurées par Alcock et Cheng.

Pour les solutions de carbone dans le fer liquide à 1 823°K, l'absence de données sur les systèmes liquides C-M impose une procédure différente (3) :

La constante relative au système C-M, à savoir $\ln \gamma^0_{(C)_M}$ pour le modèle régulier [éq. (2)], ou $(z/2) \ln a^2$ pour le modèle quasi chimique [éq. (1)], est

calculée à partir des valeurs de $\varepsilon_C^{(M)}$, issues de mesures d'activité, ou de solubilité [5]; elle constitue l'ordonnée du point représentant le soluté M sur les diagrammes 1 et 2.

Cette constante est proportionnelle à la variation d'énergie provoquée par la formation d'une paire CM aux dépens des paires CC et MM. Nous proposons de l'évaluer à partir de l'enthalpie libre [[6], [7]] de formation du carbure correspondant, le plus riche en élément M, par une deuxième application du modèle, qui fournit l'abscisse du point représentatif : les modèles permettent ainsi de mettre en équation le fait que les éléments diminuent d'autant plus l'activité du carbone que leur affinité pour lui est plus grande.

Les deux diagrammes montrent des résultats équivalents sauf pour le silicium et l'aluminium : le modèle régulier donne deux points aberrants; le calcul est impossible par le modèle quasi chimique, parce que $\varepsilon_C^{(M)}$ est supérieur à $z$; le cas se produit également pour S, Sb, P, As, Sn [3]. Le rapprochement avec des observations cristallographiques de Michel [8] sur la cémentite et l'action d'un troisième élément sur sa stabilité, suggère une explication : les éléments qu'un rayon atomique trop grand empêche de se substituer au carbone, et dont la valence est beaucoup plus faible que celle du fer, perturbent la distribution des liaisons dans la solution liquide, et interdisent ainsi l'emploi de modèles fondés sur la conservation du pseudo-réseau.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) E. Bonnier, F. Durand et P. J. Laurent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 107.

(2) E. Bonnier et F. Durand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1772.

(3) F. Durand, *Thèse*, Grenoble, 1962.

(4) G. R. St Pierre, *Physical chemistry of process metallurgy*, Interscience Publ., 1961.

(5) T. Mori, K. Aketa, H. Ono et H. Sugita, *Memoirs of the Fac. of Engineering*, Kyoto University, 22, 1960, p. 401-421.

(6) J. F. Elliott et Molly Gleiser, *Thermochemistry for steelmaking*, Addison Wesley Cy, London, 1960.

(7) O. Kubaschewski et E. L. Evans, *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, 1958 (pour NbC, WC, $Mo_2C$).

(8) A. Michel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 143-148.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble et Services centraux de Recherches de la S.E.C.E.M.A.E.U.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mécanismes de polymérisation par coordination. Polymérisation stéréospécifique du butadiène par les complexes de rhodium en émulsion aqueuse.* Note (*) de M. **Philippe Teyssie** (1), présentée par M. Georges Champetier.

L'effet d'agents de chélation sur la polymérisation du butadiène en configuration trans-1.4 par les sels de rhodium en émulsion aqueuse a été étudié : on en déduit la nature du complexe responsable de la stéréospécificité de la réaction.

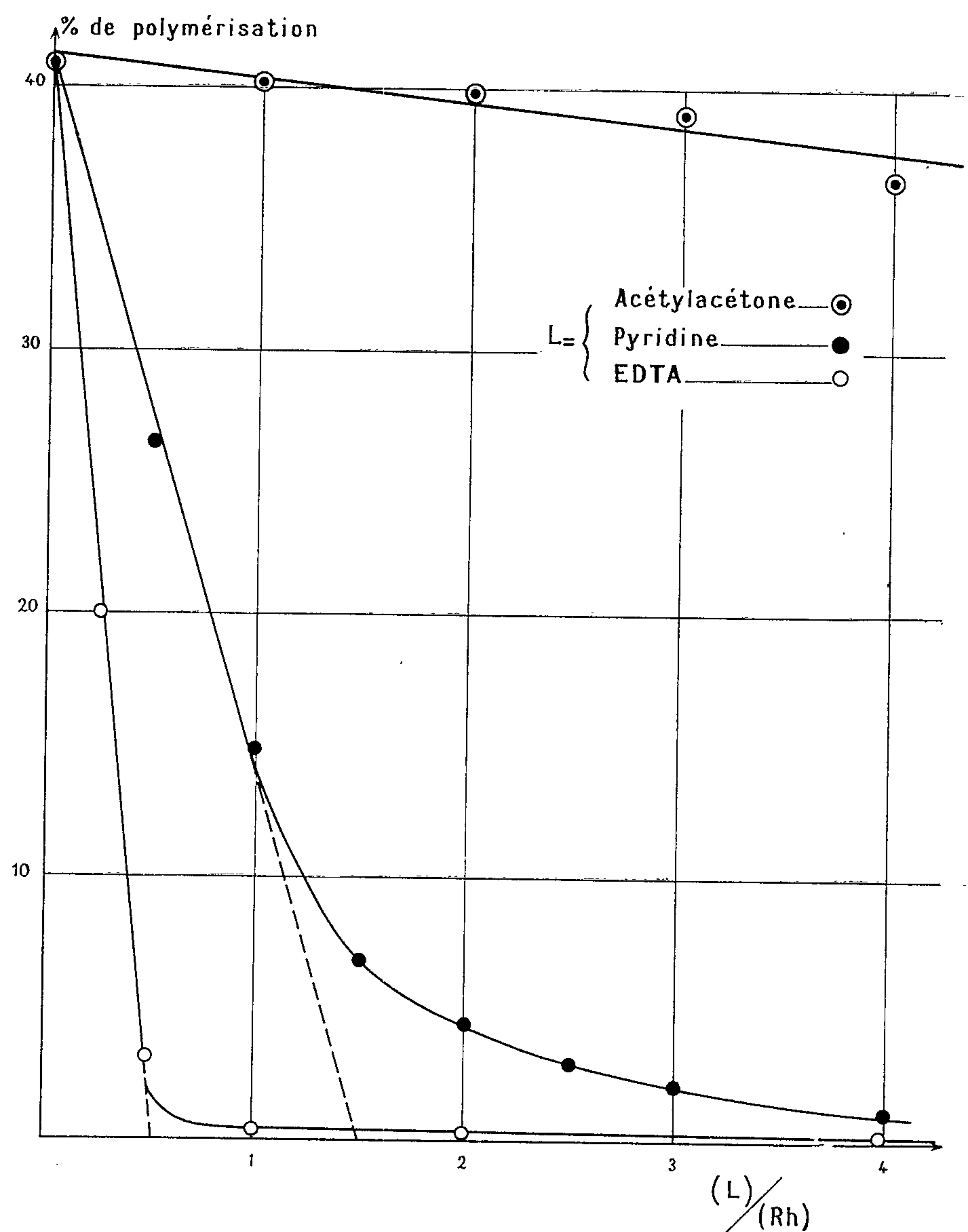
Quelques travaux récemment publiés [(2), (3), (4)] ont prouvé qu'il était possible de contrôler efficacement la stéréorégularité d'une polymérisation effectuée en milieu très polaire (eau ou alcool). Les résultats décrits ne permettent cependant pas de préciser le mécanisme de la réaction; nous avons donc tenté, dans une première étape, de localiser le site de la réaction; une étude cinétique des processus d'initiation, de propagation et de terminaison sera publiée ultérieurement.

Le fait qu'un sel de rhodium soit capable d'assurer la polymérisation stéréospécifique du butadiène en présence d'eau, incite à proposer un mécanisme impliquant la formation d'un complexe de coordination entre le diène et le métal noble; un mécanisme ionique classique est peu probable et d'autre part les inhibiteurs de polymérisation radicalaire (quinone, β-naphtylamine) ne paraissent pas affecter le cours de la réaction; cette coordination du diène pourrait expliquer sa réactivité en polymérisation (modification de la conjugaison) tandis que les exigences stériques de la formation du complexe expliquerait la stéréospécificité de la réaction (99 % d'unités trans-1.4). D'autre part, il est probable que le phénomène soit lié à l'existence d'une espèce ionique bien définie puisque la vitesse de polymérisation dépend à la fois du pH et de la force ionique du milieu; il faut cependant interpréter ces résultats avec prudence car la modification de ces facteurs peut entraîner une variation de l'état physique de l'émulsion qui influence à son tour la vitesse de réaction.

Certaines indications sur la nature du site actif ont pu être dégagées de l'étude des effets compétitifs exercés par des complexants polaires, par exemple l'acétylacétone, la pyridine et l'acide éthylènediamine tétra-acétique (EDTA). Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 1, qui montre l'effet de la concentration molaire en complexant par rapport au rhodium sur le rendement de polymérisation; il est intéressant de noter que dans les conditions expérimentales employées ici et pour des rendements inférieurs à 80 %, la vitesse de polymérisation est une fonction linéaire du temps de réaction (4), ce qui permet une comparaison directe des degrés de conversion obtenus. Les essais ont tous été effectués à pH 5,4 ce qui doit assurer une coordination pratiquement totale du

métal présent, sauf peut-être avec la pyridine qui a un pouvoir complexant relativement faible.

On constate que seuls les atomes d'azote d'un complexant sont capables de bloquer effectivement la polymérisation (à faible concentration de




ligand), tandis que les complexants oxygénés n'ont une action apparente qu'à concentration beaucoup plus élevée. En effet, la pyridine freine considérablement la réaction lorsqu'elle est présente à raison de plus d'une molécule par atome de rhodium, et l'acide éthylènediamine tétraacétique, dont le complexe avec le rhodium a une stabilité plus grande, supprime pratiquement toute polymérisation lorsqu'on augmente sa concentration

jusqu'à 0,5 mole de complexant par atome de rhodium, quantité qui correspond exactement à la présence d'un azote par rhodium; ni l'acétylacétone, ni les atomes d'oxygène de l'acide éthylènediamine tétraacétique n'ont d'effet sensible sur le processus, du moins dans ce domaine de concentration. Ces résultats nous incitent à penser que la polymérisation s'effectue aux dépens de la couche $4d$ du rhodium; en effet, l'influence différente des complexants oxygénés et azotés ne peut guère s'expliquer que par le caractère moins électronégatif de l'azote : ce caractère moins électronégatif favorise la formation de complexes du type « inner-orbital » (par exemple $d^2sp^3$) au lieu des complexes « outer orbital » ($sp^3d^2$) formés par les donneurs très électronégatifs tels l'oxygène et le fluor; de plus, la formation de ces complexes « inner », si elle est moins fréquente dans la première période des éléments de transition, est favorisée dans la deuxième (à laquelle appartient le rhodium) et la troisième ([5]). Enfin, si l'on accepte cette hypothèse, il faut admettre que les quatre positions vacantes dans la couche $4d$ de l'ion $Rh^{+++}$ ($4d^6$) sont indispensables pour la polymérisation, puisque la présence d'un seul atome d'azote (un doublet électronique de l'EDTA) suffit à arrêter pratiquement la réaction. Cette interprétation correspond d'ailleurs assez bien à la structure proposée pour les complexes formés par les oléfines avec les métaux de transition ([6]). Notons que les expériences avec l'EDTA ont été effectuées en présence de benzoquinone, car au-delà d'un rapport molaire EDTA/Rh égal à 1, ce système initie une polymérisation de type radicalaire, donnant un polybutadiène de microstructure identique à celle des produits obtenus par initiation au moyen de peroxydes ou de systèmes redox.

Le poids moléculaire, ainsi d'ailleurs que la cristallinité des produits obtenus, ont tendance à décroître lorsqu'il y a inhibition de la polymérisation par des complexants azotés, tandis que les complexants oxygénés n'ont aucune influence apparente sur ces paramètres.

Une discussion plus complète de ces résultats sera publiée prochainement ainsi qu'une étude de l'effet compétitif d'autres monomères considérés comme complexants; l'ensemble de ces résultats montre que la polymérisation doit être contrôlée par un complexe de coordination où l'ion métallique est lié au monomère par une liaison $\sigma\pi$ ([6]), et qu'il existe des exigences draconiennes tant du fait du monomère que de celui du métal pour que la réaction puisse se propager de façon intéressante.

En fait, la spécificité de cette réaction semble être encore plus grande que celle des polymérisations du type Ziegler; les résultats obtenus pourraient permettre un rapprochement, attribuant également cette polymérisation Ziegler à la formation d'un complexe $\sigma\pi$ sur le métal de transition ([7]).

(*) Séance du 4 mars 1963.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Robert Dauby.

([2]) R. E. RINEHART, H. P. SMITH, H. S. WITT et H. ROMEYN Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4864.

([3]) R. E. RINHEART, H. P. SMITH, H. S. WITT et H. ROMEYN Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4145.

([4]) A. J. CANALE, W. A. HEWETT, T. M. SHRYNE et E. A. YOUNGMAN, *Chem. and. Ind.*, 1962, p. 1054.

([5]) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, J. Wiley and Sons, Inc., New-York, 1960, p. 40 et suiv.

([6]) J. CHATT, *Cationic polymerization*, P. H. Plesch, Heffner and Sons, Cambridge, 1953, p. 56.

([7]) F. DAWANS et PH. TEYSSIE, *Mécanismes de polymérisation stéréospécifique par les métaux de transition* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la réaction du phosphure d'hydrogène gazeux* $PH_3$ *avec l'azote atomique.* Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction est réalisée à partir d'un mélange de $PH_3$ dilué dans 75 % d'argon; elle se caractérise par une émission vert pâle peu localisée. Son analyse spectrale conduit à l'observation d'émissions qui s'étendent de 2 320 à 6 800 Å; en dehors des Premier et Deuxième systèmes positifs de l'azote, de $N_2^+$ et NH, nous y avons identifié le système de PN avec de nouvelles bandes, celui de PH à 3 400 Å et entre 4 500 et 5 800 Å un groupe complexe et intense de bandes, attribuables tout au moins partiellement à $PH_2$.

L'appareillage et les techniques générales ont été décrites dans une Note précédente [1]. La préparation de $PH_3$ ne fait appel qu'à l'action de $H_2O$ sur $Ca_3P_2$ [1].

Les enregistrements spectroscopiques ont été réalisés directement à même la fente et sans condenseur interposé, avec un spectrographe Hilger E. 484 (50 Å/mm à 3 000 Å, 200 Å/mm à 6 000 Å) et sur plaques kodak O *a*-O et O *a*-F (limites supérieures de sensibilité respectives : 5 220 et 6 900 Å). Des fentes de 35 et 25 μ respectivement ont été utilisées.

Observations générales. — La réaction ($PH_3$ + N) se caractérise par une luminescence vert pâle d'intensité moyenne qui se développe autour du dard orangé de l'azote sans entraîner cependant la disparition complète de celui-ci.

Par comparaison avec la flamme atomique $PH_3$ + H, elle apparaît moins lumineuse et moins localisée; elle correspond, en outre, à une consommation en mélange gazeux non excité, beaucoup plus faible; avec un mélange ($PH_3$, 75 % A) de 40 l à la pression atmosphérique, 10 h de pose environ peuvent être réalisées.

La réaction s'accompagne d'un dépôt solide [2], peu abondant par rapport à celui observé au cours de la réaction avec l'hydrogène atomique.

Observations spectroscopiques. — Le spectre obtenu à partir de la flamme (A, $PH_3$) + N est représenté sur le cliché *b* pour l'enregistrement réalisé sur plaque O *a*-O, sur le cliché *a* pour l'enregistrement réalisé sur plaque O *a*-F.

Jusqu'à 5 800 Å, les longueurs d'ondes ont été mesurées par comparaison avec l'arc au cuivre; au-delà (plaque O *a*-F) le spectre du néon a été pris comme référence.

Ces spectres se caractérisent par la présence de 130 bandes environ.

*Parmi les bandes ne faisant pas intervenir le phosphore*, on remarque :

— la présence de quelques faibles bandes attribuables au système γ de NO : bande 0,1-0,2-0,3-0,4;

— la possibilité d'une très faible émission de OH (0,0) à 3 064 Å;

— la présence du deuxième système positif de l'azote avec notamment

les bandes groupées par séquences : (2,0-3,1-4,2); (1,0-2,1-3,2); (0,0); (0,1-1,2-2,3); (0,2-1,3-2,4-3,5-4,6); (0,3-1,4-2,5-3,6-4,7); (0,4-1,5-2,6-3,7-4,8);

— quelques bandes de $N_2^+$ (1,0-2,1); (0,0-1,1); (0,1-1,2);

— aux $\lambda > 5\,800$ Å les séquences (4,0-5,1-...-11,7) et (3,0-4,1-...-12,9) du premier système positif de l'azote;

— à 3 360 et 3 370 Å, les deux bandes principales (0,0) et (1,1) bien connues de NH triplet; la bande (1,1) étant renforcée par la superposition avec une bande de $N_2$ (Deuxième système positif) [(3), (4)];

Tableau I.

| λ (en Å de la tête ultraviolette). | I. | Classification. | λ (en Å de la tête ultraviolette). | I. | Classification. |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 305 (*d*) ? | 1/2 | 6,2* | 2 620 | 8 | 1,2 |
| 2 321,9 | 2 | 7,3* | 2 629 | 3 | 7,7* |
| 2 330,7 | 2 | 3,0* | 2 635 | 9 | 2,3 |
| 2 337,6 | 1/2 | 8,4* | 2 650,5 | 7 | 3,4 |
| 2 346 | 2 | 4,1* | 2 661 (*d*) ? | 1/2 | 9,9* |
| 2 369,9 | 2 | 10,6* | 2 668 (*d*) ? | 1/2 | 4,5* |
| 2 375,5 | 3 | 6,3 | 2 678 ? | 1 | 10,10* |
| 2 388,1 | 6 | 2,0 | 2 692 ? | 1 | 11,11* |
| 2 391,6 | 5 | 7,4 | 2 698 | 5 | 0,2 |
| 2 403,1 | 7 | 3,1 | 2 712 | 5 | 1,3 |
| 2 407,5 | 5 | 8,5 | 2 727 | 7 | 2,4 |
| 2 418,7 | 6 | 4,2 | 2 743 | 7 | 3,5 |
| 2 424,0 | 3 | 9,6 | 2 758,7 | 4 | 4,6 |
| 2 434,2 | 4 | 5,3 | 2 774,7 | 2 | 5,7 |
| 2 441,3 | 3 | 10,7* | 2 792-2 796 | 3 | 6,8* ou 0,3* |
| 2 451,2 | 8 | 1,0 | 2 808-2 811 | 4 | 7,9* ou 1,4* |
| 2 458 ? | 5 | 11,8* | 2 825 | 5 | 2,5 |
| 2 466,3 ? | 9 | 2,1 | 2 840,5 | 5 | 3,6 |
| 2 475 | 5 | 12,9* | 2 856,5 | 3,5 | 4,7 |
| 2 481,5 | 8 | 3,2 | 2 872 | 1 | 5,8 |
| 2 497,7 | 4 | 4,3* | 2 888,6 | 2 | 6,9 |
| 2 507,5 (*d*) ? | 1/2 | 14,11* | 2 905,2 | 3 | 7,10 |
| 2 518,3 | 10 | 0,0 | | | |
| 2 533 | 8 | 1,1 | 2 923,5-2 929 ? | 2 | 8,11* ou 2,6* |
| 2 549 | 4 | 2,2* | 2 992 -2 996 ? | 1 | 6,10* |
| 2 564,5 | 4 | 3,3* | 3 009 -3 012 | 2 | 0,5* ou 7,11* |
| 2 579,5 | 5 | 4,4 | 3 024 (*d*) ? | 1/2 | 1,6* ou 8,12* |
| 2 592 ? | 3 | 5,5* | 3 041-3 048 (*d*) ? | 1/2 | 2,7* ou 9,13* |
| 2 605 | 9 | 0,1 | | | |
| 2 612 ? | 3 | 6,6* | | | |

(*d*), bande diffuse.
?, bande dont l'appartenance à PN et la classification sont données sous réserve.
*, nouvelle bande.

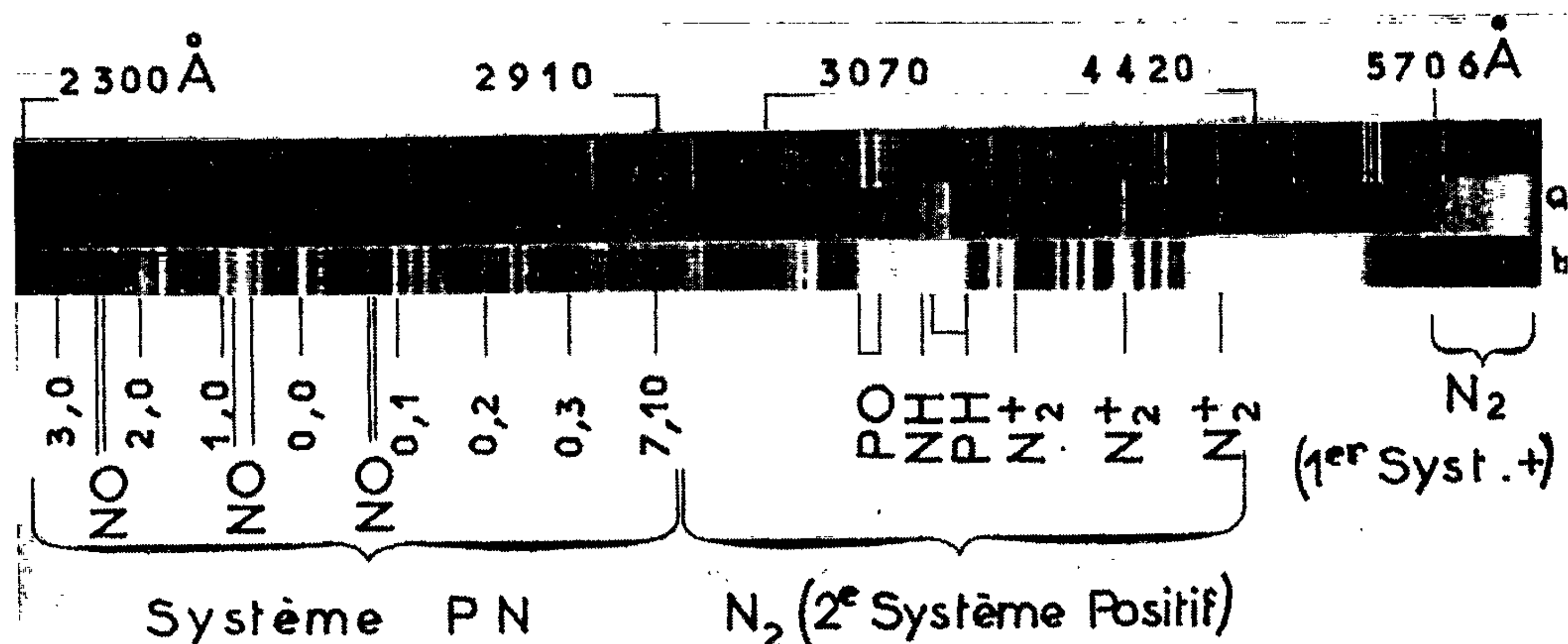
Soulignons que des spectres, réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres *a* et *b* mais en l'absence de ($PH_3$ + A), ont montré que ces conditions expérimentales nous placaient dans un domaine

de post-luminescence de l'azote correspondant aux émissions des Premier et Deuxième systèmes positifs de l'azote, de $N_2^+$ avec une faible émission parasite de NO.

L'admission du mélange (A, $PH_3$) renforce cependant considérablement l'émission des trois systèmes de l'azote alors qu'elle élimine presque intégralement l'intensité des bandes de NO.

*Parmi les émissions faisant intervenir le phosphore,* on note :

— aux faibles longueurs d'ondes, inférieures à 2 910 Å, une émission étendue du radical PN à séquences bien marquées, dégradées vers les grandes longueurs d'ondes, qui semble pouvoir se caractériser par l'intervention de quelques transitions vibrationnelles non encore signalées [(3), (4), (5)]; il ne semble pas que nous ayons des émissions de PO (système γ), ni de $P_2$ dans cette région.




Nous avons regroupé, dans le tableau I, les longueurs d'ondes et les intensités, évaluées visuellement, de toutes les bandes mesurées dans ce domaine; les caractéristiques vibrationnelles correspondantes sont également indiquées; elles sont quelquefois données avec une certaine réserve lorsqu'une superposition éventuelle à de faibles NO, la proximité du Deuxième système positif de l'azote (dégradé vers l'ultraviolet) ou la faible intensité de la bande considérée ne permet pas de juger aisément de son sens de dégradation (vers les grandes longueurs d'ondes). Les transitions nouvelles sont indiquées par un astérisque.

Nous signalons enfin sur le tableau I quelques bandes observées entre 2 910 et 3 070 Å dont l'identification nous semble encore trop aléatoire pour être précisée ici, par suite de leur trop faible intensité et de l'intervention éventuelle de différents émetteurs autres que PN dans ce domaine.

— Entre 3 247 et 3 279 Å, un ensemble de quatre têtes de bandes d'intensité relativement faible, que nous pensons pouvoir attribuer à une émission parasite, dont le radical PO serait responsable [(3), (4), (6), (7)];

— vers 3 400 Å, une bande avec quatre têtes bien marquées à 3 391, 3 394, 3 414 et 3 423 Å; en raison de sa forte intensité, de la nature des produits mis en jeu, elle peut vraisemblablement être attribuée à PH (0,0 — $^3\Pi$ — $^3\Sigma$) [(3), (4), (8)].

— de 4 420 à 5 706 Å, un ensemble complexe de bandes relativement intenses qui constituent un fond continu sur le cliché *b*, mais qui sont suffisamment résolues sur le cliché *a* pour permettre d'y caractériser des têtes de bandes aux longueurs d'ondes suivantes : 4 508; 4 542; 4 586; 4 644; 4 703-4 714; 4 752; 4 791; 4 886-4 893; 4 936; 4 964-4 996; 5 079; 5 112; 5 162-5 204; 5 234-5 283; 5 335; 5 393,5; 5 421,5-5 472,5 (possibilité de la séquence 9-4; 10-5; 11-6 du Premier système positif de l'azote pour cette dernière bande); 5 514-5 528; 5 577,5; 5 618; 5 706,5. Nous ne ferons que citer ces bandes que nous étudions actuellement à l'appui d'observations sur la flamme $PD_3$ + H; elles ne semblent appartenir ni à l'azote, ni à l'hydrogène. D'après des résultats antérieurs, il semble que l'émetteur $PH_2$ (ou PH) puisse en être responsable tout au moins partiellement.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) H. Guenebaut et B. Pascat, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 977.
(2) D. M. Wiles et C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 902 et 903.
(3) R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, *The Identication of molecular spectra*, Chapman and Hall, 1950.
(4) B. Rosen, *Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques*, 1951.
(5) J. Curry, L. et G. Herzberg, *Z. Physik*, 86, 1933, p. 348-366.
(6) A. Dressler, *Helv. Phys. Acta*, 28, 1955, p. 317 et 318.
(7) R. Ramanadham, G. V. S. R. Rao et C. Ramasastry, *Indian J. Phys.*, 29, 1946, p. 161 à 166.
(8) M. Ishague et R. W. B. Pearse, *Proc. Roy. Soc. London*, 173, 1939, p. 265.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, Reims.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Réactions de l'hydrogène atomique sur* $H_2S$ *et* $D_2S$. Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Pierre Goudmand**, M^lles **Odile Dessaux** et **Nicole Tavernier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres des flammes de $H_2S$ et $D_2S$ avec l'hydrogène atomique ont été étudiés. Des bandes connues des systèmes ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$ et ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ de SH y sont présentes. Des émissions inconnues sont attribuées à $S_2$ et $S_n$. L'observation de niveaux supérieurs à 9 pour $S_2$ (${}^3\Sigma_u^-$) est expliquée par un mécanisme de préassociation à partir des atomes de soufre à l'état ${}^3P$.

Introduction. — L'influence des atomes d'hydrogène sur l'excitation des bandes du système ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$ a été fréquemment soulignée (1), aussi nous a-t-il semblé intéressant d'observer les réactions de l'hydrogène atomique sur $H_2S$ et $D_2S$.

La technique des flammes atomiques a été utilisée; les conditions expérimentales étaient identiques à celles décrites dans une Note précédente (2), où l'action de l'azote activé dans une décharge électrique sur $H_2S$ avait été étudiée.

Résultats expérimentaux. — *Généralités.* — Dès l'introduction de $H_2S$ dans la chambre à réaction apparaît une flamme bleue et mal localisée. En même temps un dépôt de soufre se forme sur les parois de l'appareil, ainsi qu'en quantité importante dans le piège à azote liquide placé pour protéger la pompe. Ces observations sont en accord avec celles de E. Boehm et K. F. Bonhoeffer (3).

Lorsque $D_2S$ est substitué à $H_2S$, toutes autres variables restant par ailleurs égales, la formation de soufre devient beaucoup plus importante.

Ce phénomène semble indiquer une cinétique plus rapide dans la décomposition d'un intermédiaire de la réaction, c'est-à-dire une fragilité plus grande d'un radical thiodeutéré (par rapport au radical hydrogéné correspondant) dont la destruction conduirait à la formation de soufre.

*Observations spectroscopiques.* — Elles ont été faites sur des plaques « Kodak $O\alpha O$ » dont le domaine de sensibilité est compris entre 2 300 et 5 000 Å. La durée moyenne des poses était de 3 h environ, les spectres obtenus ont permis d'observer près de 80 bandes :

*a.* Une partie du système ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$. Ces bandes sont émises sous des intensités relatives anormales par rapport à celles observées dans des flammes contenant du soufre (1). En particulier, les bandes 9,0 et 10,0 de ce système apparaissent d'une manière particulièrement intense. Ces émissions ont comme origine des niveaux $v'$ de l'état ${}^3\Sigma_u^-$ tels que $0 \leqq v' \leqq 11$.

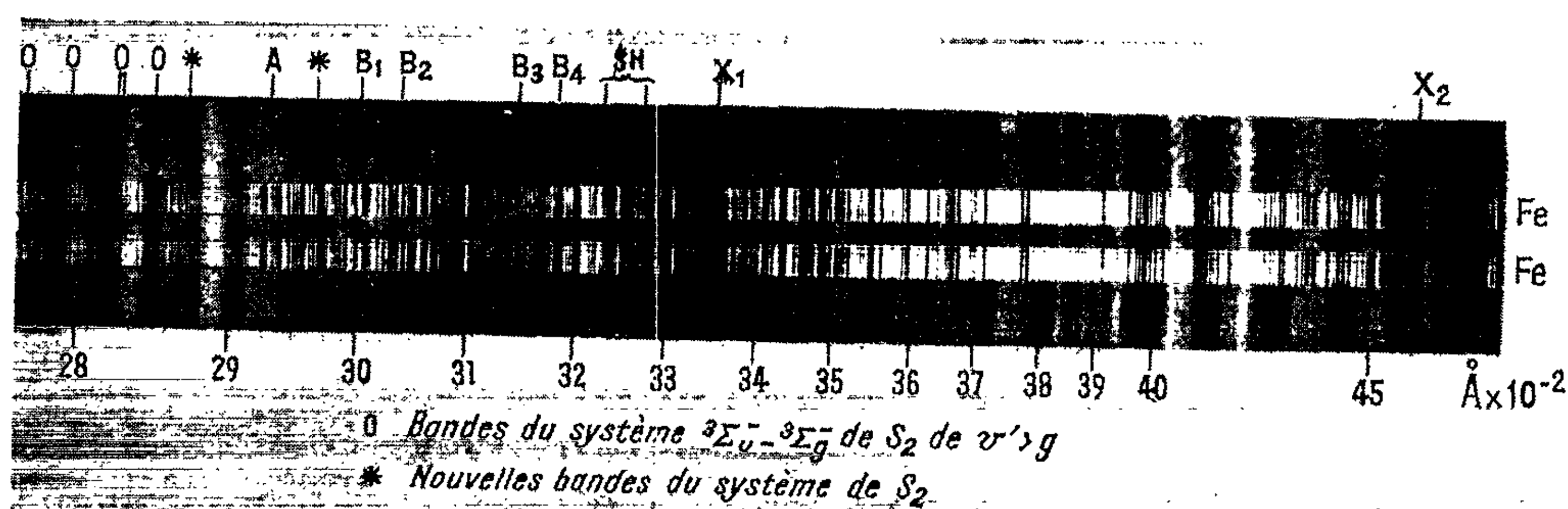
*b.* Dans le voisinage de certaines bandes de $S_2$, particulièrement celles de niveaux $v'$ élevés, ont été identifiées quelques bandes attribuées par S. Leach (4) à la transition interdite ${}^3\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$ et plus récemment par J. E. Meakin et R. F. Barrow à des bandes satellites du système principal ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de $S^2$ (5).

*c*. Les branches P et Q de la bande 0,0 du système $^2\Sigma$ — $^2\Pi$ du radical SH.

Cette émission, d'intensité faible, ne subit aucun déplacement isotopique lorsque $D_2S$ est substitué à $H_2S$, donc l'hydrogène du radical SH excité à l'état $^2\Sigma$ ne provient pas de la molécile $H_2S$, mais du gaz dissocié dans la décharge électrique. Cette observation implique une origine secondaire pour l'émission des bandes de SH.

*d*. Des bandes inconnues jusqu'ici ont été mises en évidence; aucune d'entre elles n'est déplacée isotopiquement. Toutefois, la présence d'hydrogène dans les émetteurs de certaines d'entre elles ne peut *a priori* être exclue, puisque l'isotope léger H intervient toujours dans le système réactionnel.

Deux d'entre ces émissions ont pu être classées parmi le système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$ d'une manière satisfaisante par rapport aux données vibrationnelles $G'_v$




Spectre de la flamme atomique hydrogène, $H_2S$.

Toutes les bandes ne portant pas d'indication appartiennent au système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de $S_2$. Les bandes marquées * n'ont jamais été signalées jusqu'ici et ont été attribuées aux transitions 10,3 (2 881,6 Å) et 11,2 (2 978 Å) de ce système.

et $G''_v$ calculées par S. Leach (4); il s'agit de deux bandes à structure rotationnelles apparentes, dégradées vers le rouge : transitions 10,3 et 11,2 dont les têtes sont respectivement situées à 2 881,6 $\pm$ 0,3 Å (34 693 cm$^{-1}$) et 2 978 $\pm$ 0,5 Å (33 570 cm$^{-1}$).

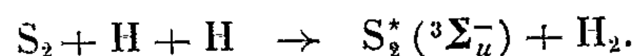
Une bande dégradée vers le rouge à 3 360 Å ($X_1$) ainsi qu'un groupe compact observé à la limite du spectre vers les grandes longueurs d'onde, à partir de 4 590 Å ($X_2$) ont tout dernièrement été caractérisés par M. Horanyi et S. Leach par bombardement de $H_2S$ par un flux d'électrons. Dans ces conditions, il pourrait s'agir du spectre de molécules ionisées.

Des émissions sans arêtes apparaissent également; l'une (A) a une structure rotationnelle très nette formée de raies sensiblement équidistantes, la plus intense située à 2 941,7 Å, les autres sont émises sous une faible intensité à 3 014 Å ($B_1$), 3 045 Å ($B_2$), 3 154,5 Å ($B_3$) et 3 171,5 Å ($B_4$). Nous avons attribué ces bandes à une molécule du type $S_n$ ($2 < n \leq 8$) (2).

Considérations théoriques et interprétations. — *a*. *Bandes de* $S_2$. — L'émission de ces bandes à un niveau vibrationnel supérieur à 9 relative-

ment à l'état ${}^3\Sigma_u^-$ a longtemps été considérée comme impossible (6) : la courbe d'énergie potentielle de cet état est recoupée au niveau $v' = 9$ par celle de l'état ${}^1\Sigma_u^-$ (prédissociation).

Récemment, A. Demerdache et T. M. Sugden ont observé, en introduisant $SO_2$ dans une flamme d'hydrogène, des niveaux plus élevés (7) : cette excitation était interprétée par la réaction généralement proposée pour l'émission des bandes de $S_2$ dans une flamme

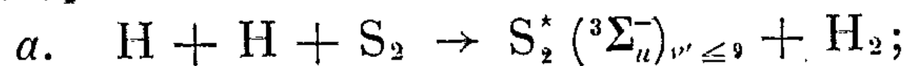


$$S_2 + H + H \rightarrow S_2^*({}^3\Sigma_u^-) + H_2.$$

Une telle explication nous semble difficilement acceptable : la réaction $H + H$ ne fournit que 4,48 eV, alors qu'il faut procurer une énergie équivalente à 4,52 eV à la molécule $S_2$ pour l'amener au niveau $v' = 11$ de l'état excité ${}^3\Sigma_u^-$ (4,44 eV) pour $v' = 9$.

L'émission de ces niveaux supérieurs à 9 semble plutôt procéder d'une préassociation à partir de l'état ${}^3\Pi_u$ de $S_2$ par un mécanisme analogue à celui proposé pour l'excitation de l'état ${}^3\Pi_g$ de $N_2$ dans la post-luminescence de l'azote actif (8). Il faut noter à ce sujet l'analogie entre les états ${}^3\Pi_u$ de $S_2$ et ${}^5\Sigma_g$ de $N_2$ qui tous les deux semblent présenter quelques caractères de stabilité (5).

Deux mécanismes interviendraient alors quant à l'apparition des bandes de $S_2$ :



*a.* $H + H + S_2 \rightarrow S_2^*({}^3\Sigma_u^-)_{v' \leq 9} + H_2$;

*b.* $S({}^3P) + S({}^3P) \rightarrow S_2({}^3\Pi_u)$, molécule instable ou peu stable dont la courbe d'énergie potentielle recoupe celle de $S_2({}^3\Pi_u)$ au niveau $v' = 11$. On aurait alors la transition non radiative :



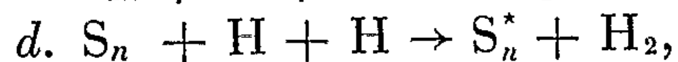
$$S_2({}^3\Pi_u) + M \rightarrow S_2^*({}^3\Sigma_u^-)_{v'=11,10} + M.$$

Ces bandes n'apparaîtraient donc que dans des flammes où il existe une concentration assez élevée en soufre atomique.

*b. Bandes attribuées à* $S_n$. — Les spectres ont été pris dans un milieu (flamme atomique) au sein duquel règne une température peu élevée. Il existe donc des molécules $S_n$ $(2 \leq n \leq 8)$ qui joueraient le rôle d'une cible pour la recombinaison des atomes H d'après l'une des réactions suivantes :



*c.* $S_{2n} + H + H \rightarrow n\,S_2^* + H_2$;

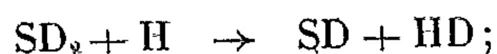


*d.* $S_n + H + H \rightarrow S_n^* + H_2$,

*d* étant à l'origine des bandes A, $B_1$, $B_2$, $B_3$ et $B_4$.

*c. Mécanismes réactionnels.* — Ces observations nous ont donné à penser à la formation de soufre atomique dans la flamme. Nous sommes donc conduits à proposer le mécanisme suivant pour les réactions initiales dans la flamme :

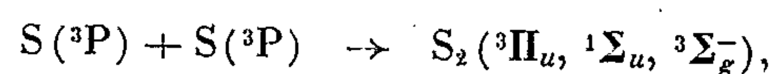
I. $SH_2 + H \rightarrow SH + H_2$; SH est produit à l'état fondamental ${}^3\Sigma_g^-$ : sinon un déplacement isotopique aurait été observé suivant la réaction :



$$SD_2 + H \rightarrow SD + HD;$$

II. Deux réactions concurrentes sont possibles :

α. $SH + H \rightarrow S(^3P) + H_2$, suivi de



$$S(^3P) + S(^3P) \rightarrow S_2(^3\Pi_u, {}^1\Sigma_u, {}^3\Sigma_g^-),$$

puis de la polymérisation des molécules de soufre;

β. $SH + SH \rightarrow S_2 + H_2$.

Enfin, des molécules de soufre seraient spectroscopiquement excitées en catalysant la recombinaison de l'hydrogène atomique.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) M. CHARTON, *Rev. Inst. Fr. Pétroles*, 13, n° 4, 1958. p. 639,

(2) G. PANNETIER, P. GOUDMAND, O. DESSAUX et N. TAVERNIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 91.

(3) E. BOEHM et K. F. BONHOEFFER, *Z. Phys. Chem.*, 119, 1926, p. 385.

(4) S. LEACH, *Thèse*, Paris, 1953.

(5) J. E. MEAKIN et R. F. BARROW, *Can. J. Physics*, 40, n° 3, 1962, p. 337.

(6) E. OLSSON, *Z. Physik*, 108, 1937, p. 40.

(7) T. M. SUGDEN et A. DEMERDACHE, *Nature*, 195, 1962, p. 596.

(8) U. H. KURZWEG et H. P. BROIDA, *J. Mol. Spect.*, 3, 1959, p. 388.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, Faculté des Sciences de Paris*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur l'emploi des radiations diffusées pour le dosage des solutions par spectrographie de rayons X.* Note (*) de M. **Charles Legrand** et M[lle] **Nicole Tercier**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les radiations cohérentes et incohérentes diffusées par les solutions, à partir d'une radiation caractéristique présente dans le spectre excitateur, ont été employées dans le dessein de choisir la pente de la courbe d'étalonnage à utiliser pour le dosage d'un élément de façon à tenir compte de l'effet de matrice.

Les méthodes d'analyse élémentaire quantitative par spectrographie de rayons X doivent tenir compte, dans le cas des échantillons solides, d'un certain nombre de facteurs, comme la granulométrie, l'hétérogénéité du milieu, etc., dont la considération disparaît si l'on s'adresse à une phase liquide. Toutefois, l'influence de la nature et de la concentration des éléments, qui accompagnent celui qu'on désire doser, demeure très importante. Dans un récent travail (1), il a été montré que, dans le domaine des faibles concentrations, les courbes d'étalonnage étaient linéaires. L'approximation est d'autant meilleure que la concentration est plus petite : elle est de l'ordre des erreurs de mesures pour des teneurs inférieures à 0,05 at-g/l pour l'élément à estimer, mais elle reste assez bonne dans le domaine qui s'étend jusqu'à 0,1 at-g/l. Si, dans des conditions d'excitation du spectre et de mesure de la raie de fluorescence choisie bien déterminées, on trace les droites d'étalonnage correspondant à des solutions de plus en plus riches en une certaine matrice, on obtient un éventail de droites, dont le coefficient angulaire diminue de plus en plus. Le problème du dosage d'un élément donné en présence d'une matrice inconnue, revient à celui du choix de la droite d'étalonnage convenable.

Diverses tentatives ont été effectuées pour corriger l'intensité de la raie de fluorescence observée, relative à un élément donné, de manière à tenir compte de cet effet de matrice; on a considéré, par exemple, le rapport de l'intensité de la raie excitée à celle du fond continu (2), ou celui de cette intensité à celle d'une radiation du spectre excitateur diffusée par l'échantillon (3).

Dans le cas des solutions, où les éléments légers prédominent, il a paru intéressant de considérer également les diffusions cohérente et incohérente d'une radiation du spectre primaire. L'appareillage, que nous avons employé, permettait d'observer la diffusion sous un seul angle, qui était approximativement de 106°. L'augmentation de longueur d'onde $\Delta\lambda$, relative à la diffusion incohérente (Compton), avait donc pour valeur : $0{,}024\,(1 - \cos 106^\circ) = 0{,}030$ Å. Dans le cas de la radiation $\mathrm{Mo}\,K_\alpha$, et avec un cristal analyseur LiF ou Topaze, la mesure des intensités diffusées, selon le processus cohérent ou incohérent, s'effectuait facilement, même pour le premier ordre.

Nous avons choisi le fer comme élément à doser avec l'anion $(NO_3)^-$, de manière à ne pas introduire un nouvel élément lourd. Le nitrate de cérium a constitué une matrice, dont la concentration variait de 0,05 à 1 at-g par litre de cérium. Nous avons d'abord établi le réseau des courbes d'étalonnage pour le fer avec ces matrices variables. Pour chacune de ces matrices et pour quatre concentrations en fer, nous avons mesuré les intensités diffusées que nous noterons : $I_c$, intensité diffusée cohérente et $I_i$, intensité diffusée incohérente, les symboles $I_{c(0)}$ et $I_{i(0)}$ se rapportant aux intensités diffusées par les solutions ferreuses dans l'eau pure.

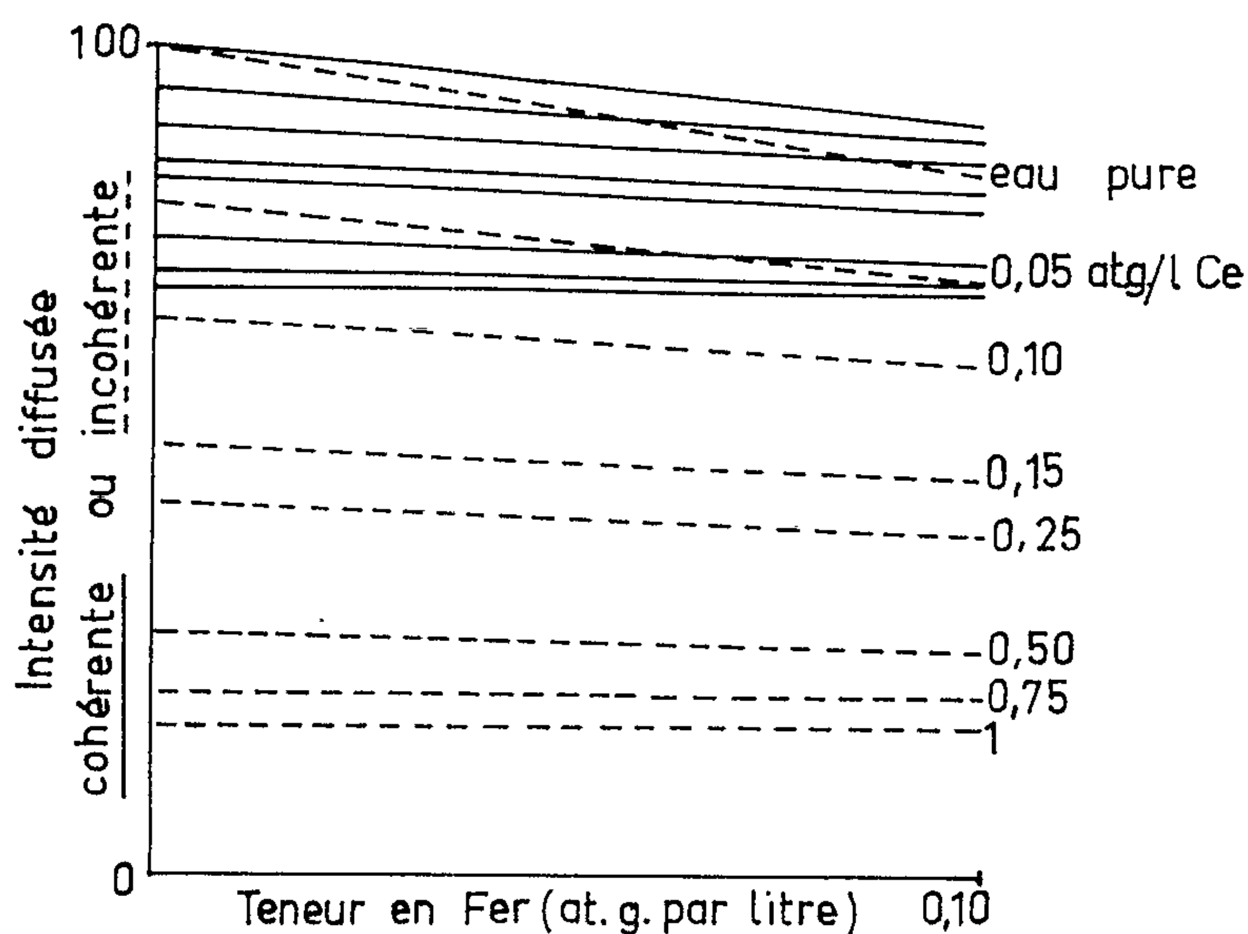



Fig. 1.

La figure 1 montre comment varient $I_c$ et $I_i$ en fonction de la teneur en fer, et pour des matrices de plus en plus riches. Les courbes en trait plein correspondent à $I_c$ et en pointillés à $I_i$. Les expériences, qui ont permis de tracer ces deux familles de courbes, ont été faites avec les mêmes solutions, les différentes concentrations de matrice n'étant indiquées sur la figure seulement en regard des courbes donnant l'intensité diffusée incohérente. Pour chaque teneur en fer, on détermine les rapports $I_c/I_{(0)}$ et $I_i/I_{i(0)}$. Ces rapports, pour une matrice de concentration déterminée, varient avec la teneur en fer de la solution. Mais, dans le domaine de concentrations, auquel on se limite, c'est-à-dire pour des solutions contenant moins de 0,1 at-g par litre de fer, ces variations sont inférieures à 3 %. On peut donc adopter une valeur moyenne du rapport $I_i/I_{c(0)}$ ou $I_c/I_{c0)}$ pour chaque matrice de concentration différente.

La figure 2 a été obtenue en portant en ordonnées les pentes des droites d'étalonnage déterminées précédemment et en abscisses le rapport $I_c/I_{i(0)}$ plein) ou $I_i/I_{i(0)}$ (en pointillé).

Dans le cas de l'intensité incohérente, les points obtenus s'alignent, tandis que pour l'intensité cohérente la courbe s'infléchit légèrement lorsqu'on atteint des droites à faible coefficient angulaire (matrice lourde).

Cette observation permet donc de fonder une méthode pour doser un élément donné en présence d'une matrice inconnue. Il suffit, dans une étude préalable, d'établir le réseau de courbes d'étalonnage en présence de matrices plus ou moins complexes mais variables en concentration, puis de tracer la courbe $I_i/I_{i(0)} = f(\alpha)$, $\alpha$ étant le coefficient angulaire de la droite d'étalonnage correspondante.

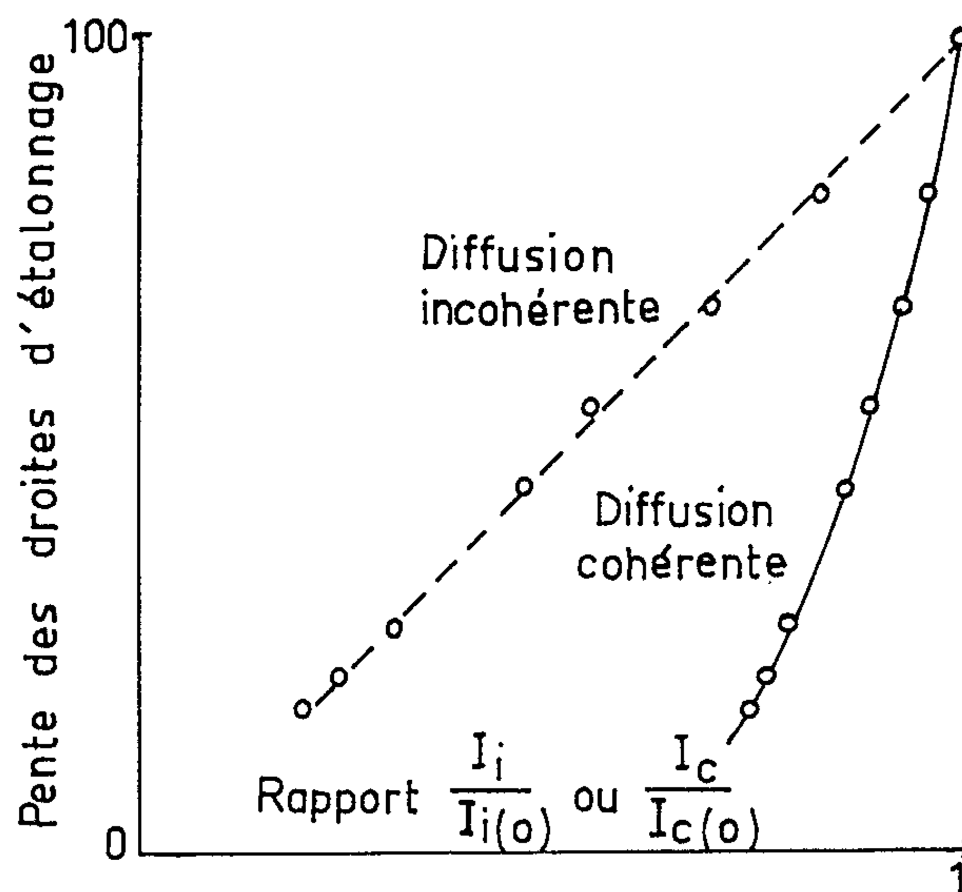



Fig. 2.

La mesure de $I_i$ sur l'échantillon proposé permettra le choix de la courbe d'étalonnage.

Le cas d'une matrice de nitrate de cérium est particulièrement simple, car le cérium ne produit pas d'excitation supplémentaire pour la raie $K_\alpha$ du fer utilisée.

Nous avons répété les mêmes expériences avec des matrices variables constituées par des solutions de nitrate de plomb. Dans ce cas, la variation de $I_i/_{i(0)}$ en fonction de $\alpha$ est représentée par une courbe légèrement concave du côté des abscisses. Les points obtenus s'alignent, si l'on emploie $\text{Log}\,(I_i/I_{i(0)})$ au lieu de $I_i/I_{i(0)}$. Il semble que cette différence soit attribuable à l'excitation secondaire de la raie du fer par les radiations de fluorescence du plomb.

Par conséquent, la corrélation que nous avons dégagée entre les intensités diffusées et les pentes des droites d'étalonnage, doit être encore étudiée dans d'autres cas afin de discerner tous les facteurs qui la conditionnent.

D'autre part, il sera nécessaire d'étudier la diffusion de raies caractéristiques du tungstène, car le rayonnement de ce type d'anode est très employé dans les applications de la spectrométrie par fluorescence des rayons X.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. BARON, *Diplôme d'Études Supérieures*, Université de Paris, 1962.
(2) G. ANDERMANN et J. W. KEMP, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1306.
(3) THOMAS J. CULLEN, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 812.

(*Laboratoire des Rayons X du C. N. R. S., Bellevue Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de la conductivité électrique des oxydes* CoO, NiO *et* MnO *en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température.* Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les lois de variation de la conductivité électrique des oxydes CoO, NiO et MnO sont déterminées en fonction de la température et de la pression d'oxygène d'équilibre. Les oxydes CoO et NiO sont des semi-conducteurs du type *p*, l'oxyde MnO appartient soit au type *p*, soit au type *n* suivant la température et la pression d'oxygène considérées.

Les variations de la conductivité électrique des oxydes CoO, NiO et MnO ont été déterminées par mesure de la résistance de l'oxyde en équilibre, à température constante, avec une pression d'oxygène déterminée. Le principe de ces mesures a déjà été exposé dans des publications précédentes [(1), (2), (3)]. Les oxydes CoO et NiO sont obtenus sous forme de fils polycristallins préparés par oxydation d'un fil de métal pur. Les mesures de la conductivité électrique de MnO ont été réalisées sur des pellicules d'oxyde déposé sur support inerte en glucine. Ce procédé a été également utilisé pour CoO et NiO.

Les résultats de la conductivité de CoO sont représentés par la figure 1. L'oxyde CoO est un semi-conducteur du type *p* et les courbes de variation de conductivité isothermes admettent pour équation générale :

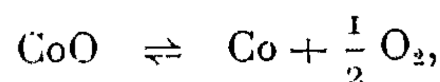
$$\log R_{CoO} = a\,(\log p\,O_2) + b\,(\log p\,O_2)^2 + c,$$

avec $a$ et $b$, fonctions de la température et $c$, égal à la valeur de $\log R_{CoO}$ pour $pO_2 = 1$, fonction des conditions expérimentales (longueur, section du fil ou de la pellicule d'oxyde, état de frittage à la température d'expérience, etc).

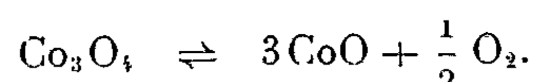
Pour des pressions d'oxygène supérieures à $10^{-5}$ atm le terme $(\log pO_2)^2$ peut être négligé et la loi de variation de la conductivité est de la forme $R_{CoO} = A\,pO_2^n$, les valeurs de $n$ sont :

$$n_{1200^\circ C} = n_{1100^\circ C} = -0,25, \quad n_{1000^\circ C} = -0,26, \quad n_{900^\circ C} = -0,27.$$

Cette étude permet également de définir les pressions d'oxygène correspondant aux équilibres



$$CoO \rightleftharpoons Co + \frac{1}{2}O_2,$$



$$Co_3O_4 \rightleftharpoons 3\,CoO + \frac{1}{2}O_2.$$

Des résultats identiques sont obtenus pour l'oxyde de nickel. Cependant il faut signaler que pour des pressions d'oxygène très faibles, les mesures des résistances deviennent moins précises et moins reproductibles. Ce fait déjà signalé par Arghiropoulos pour ZnO (4) est dû essentiellement à des

phénomènes de polarisation provoqués par le passage du courant de mesure dans un fil de très forte résistance de NiO presque stœchiométrique. Les valeurs importantes de la résistance relative de NiO indiquent que cet oxyde s'éloigne très peu de la composition stœchiométrique, sauf pour de fortes pressions d'oxygène.

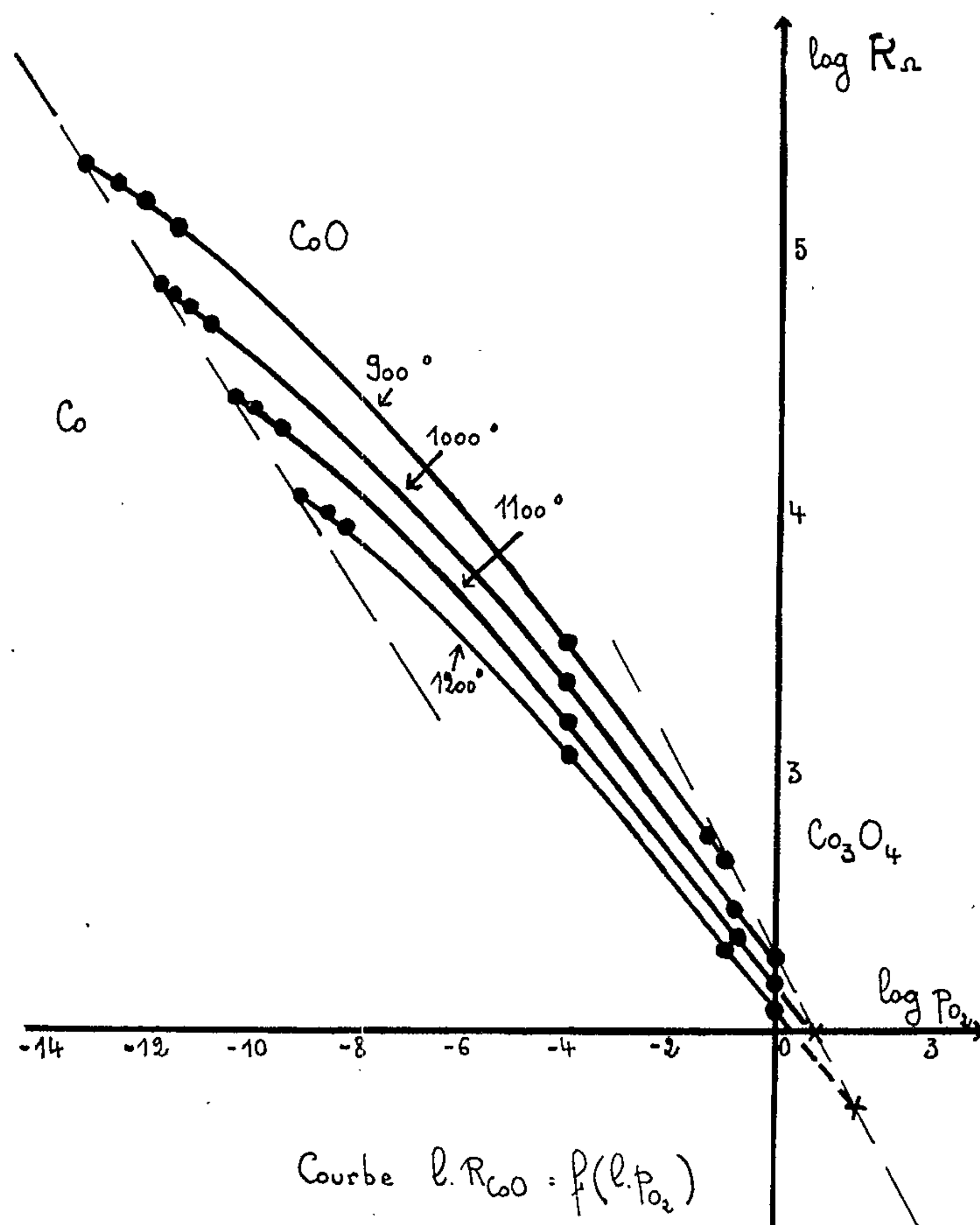



Fig. 1. — Variations isothermes de la résistance d'un fil d'oxyde de cobalt en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Les résultats indiqués sur la figure 2 montrent que cet oxyde passe du type *p* au type *n* lorsque, à température constante la pression d'oxygène diminue. Ce passage du type *p* au type *n* est mis en évidence par l'étude de la conductivité électrique d'une solution solide (Mn, Fe) O. Le protoxyde de fer, composé non stœchiométrique par lacunes de fer est un semi-conducteur du type *p* [([5]), ([6])] et forme une solution solide homogène avec MnO. L'étude des solutions solides (Mn, Fe) O montre que le domaine du type *p* augmente au détriment du domaine du semi-conducteur du type *n*.

On définit à chaque température une pression d'oxygène de transition pour laquelle $MnO_{\text{type}\,p}$ et $MnO_{\text{type}\,n}$ sont en équilibre. Les domaines de

stabilité des deux types de semi-conducteurs sont déterminés dans le diagramme (température, pression d'oxygène) (*fig.* 3). La limite des deux domaines est sensiblement représentée par la courbe d'équation

$$\log p\, O_2 = 0,016\, t - 29,8 \qquad (t = \text{température en } ^{\circ}\text{C}).$$

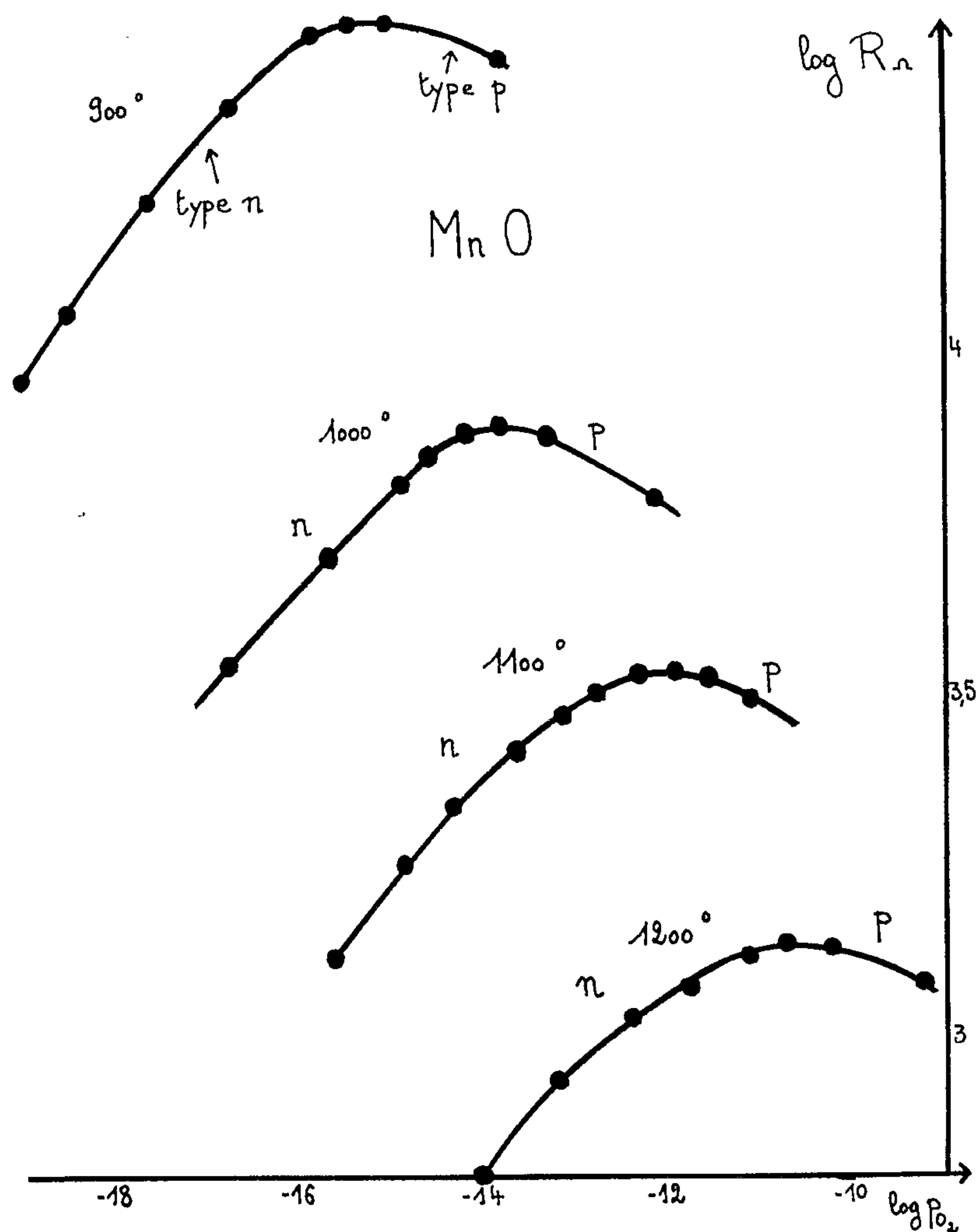



Fig. 2. — Variations isothermes de la résistance d'une pellicule d'oxyde de manganèse déposée sur support de glucine en fonction de la pression partielle d'oxygène.

La reproductibilité et la précision des résultats obtenus pour CoO permettent le dosage de l'oxygène dans un gaz non combustible, en utilisant la loi de variation de la conductivité électrique d'un fil de CoO à 1000°C :

$$\log \frac{R_{CoO}}{R_{(CoO)_0}} = -0,266 \log p\, O_2 - 0,0042 (\log p\, O_2)^2,$$

$R_{(CoO)_0}$ étant la résistance du fil d'oxyde pour $pO_2 = 1$ atm.

Cette méthode de principe analogue à celle déjà décrite par nous à partir d'un fil de $Cu_2O$ (2) permet d'abaisser la limite du dosage jusqu'à une pression partielle d'oxygène de $10^{-12}$ atm.

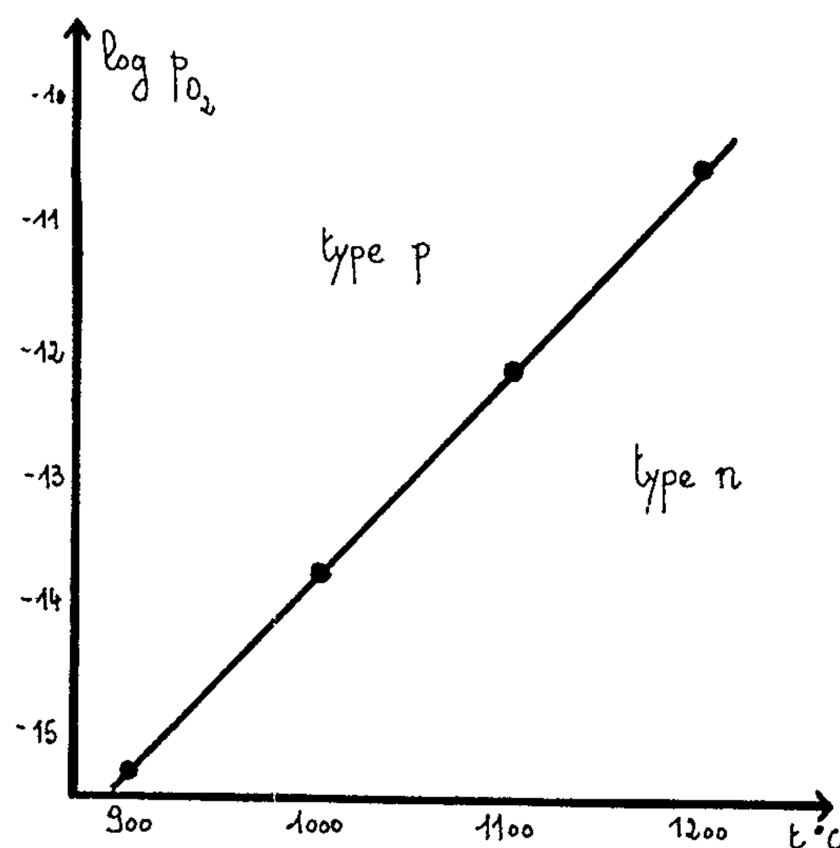



Fig. 3. — Zones de stabilité de $MnO_{type\,p}$ et de $MnO_{type\,n}$ dans le diagramme ($t$°C, $pO_2$).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3589.

(2) A. DUQUESNOY et F. MARION, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1050 et *Chimie analytique*, 1962.

(3) Mlle N. WALLET et F. MARION, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1790.

(4) B. M. ARGHIROPOULOS, *Thèse*, Lyon, n° 136.

(5) J. BÉNARD, *Ann. Chim.*, 12, n° 5, 1939.

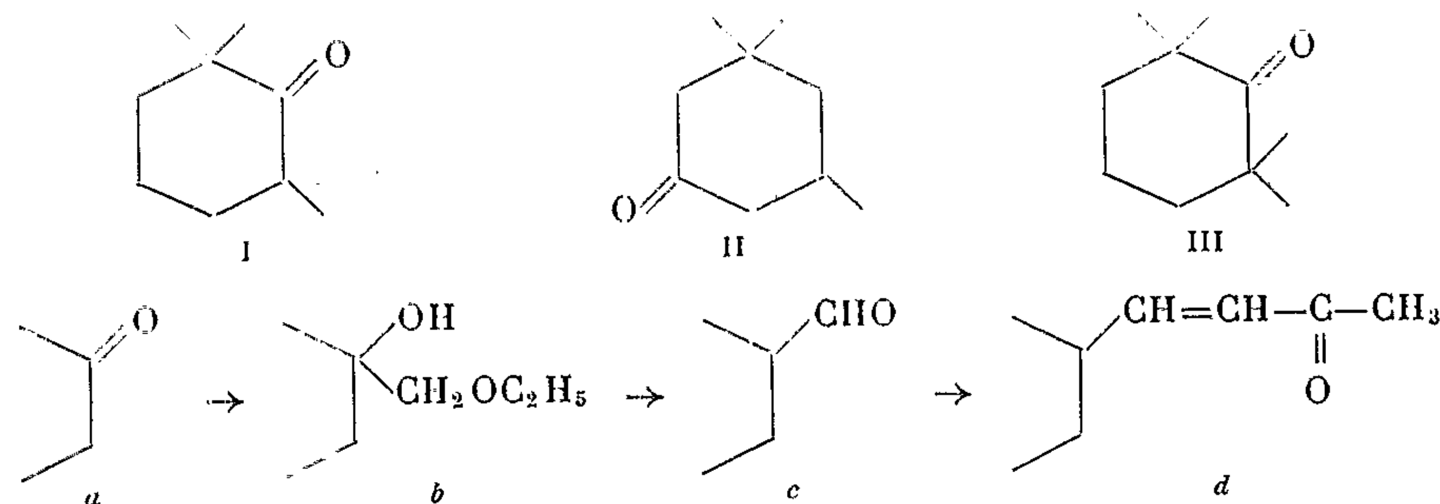
(6) F. MARION, *Thèse*, Nancy, 1955 et *Documentation métallurgique*, n° 24, octobre-novembre-décembre 1955.

(*E. N. S. de Chimie de Lille*
*et Collège Scientifique Universitaire d'Amiens.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Préparation et condensation avec l'acétone des tri- et tétraméthylcyclohexylaldéhydes.* Note de M. **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

Sur des cyclohexanones tri- et tétraméthylées, on étudie par la réaction de Normant-Crisan, la préparation des méthylcyclohexylaldéhydes correspondants et la condensation de ces aldéhydes avec l'acétone, en fonction de l'encombrement stérique.

Dans une Note précédente [1], nous avons indiqué un mode de préparation des produits obtenus par la réaction de Normant-Crisan à partir de la méthyl-2 cyclohexanone et de la diméthyl-2.2 cyclohexanone, dont l'encombrement stérique était faible. Le point de départ a été ici successivement : la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone (I) ($\alpha, \alpha, \alpha'$-substituée), la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone (II) ($\beta$, $\beta$, $\beta'$-substituée) et la tétraméthyl-2.2.6.6 cyclohexanone (III) ($\alpha$, $\alpha$, $\alpha'$, $\alpha'$-substituée).




Si nous considérons parallèlement les deux cétones isomères triméthylées : par action du magnésium et de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle dans le tétrahydrofuranne [2], nous obtenons dans les deux cas des mono-éthers de glycol. La réaction est moins violente lorsque les substituants sont en $\alpha$ de la fonction cétone. A partir de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone, le rendement est de 60-65 % [3]. La triméthyl-3.3.5 cyclohexanone ou dihydroisophorone [obtenue par hydrogénation de l'isophorone [4] ou triméthyl-3.3.5 cyclohexène-5 one] dont les seuls substituants sont en $\beta$ du groupe carbonyle, réagit plus vivement encore que les cétones $\alpha$-mono-ou $\alpha$, $\alpha$-diméthylées étudiées précédemment [1]. Le rendement est, dans le cas du composé $\beta$-substitué, de 88-90 %; il est même supérieur à celui de la réaction magnésienne sur la cyclohexanone non substituée qui est de 70-75 %.

Les valeurs obtenues pour l'éther de glycol (I*b*) triméthylé en $\alpha$, $\alpha'$ sont : $É_{15}$ 106-120°; $n_D^{20}$ 1,4579 à 1,4589; $d_{24}^{24}$ 0,935 à 0,941; analyse pour $C_{12}H_{24}O_2$, calculé %, C 72,00; H 12,00; trouvé %, C 72,21; H 11,89.

Les variations de ces constantes sont dues à un phénomène de stéréo-isomérie déjà cité précédemment [3].

Les constantes de l'éther de glycol (II*b*) triméthylé en β, β' sont : $É_{17}$ 116-118°; $n_D^{20,5}$ 1,4504; $d_{24}^{24}$ 0,9134; analyse : trouvé %, C 72,31; H 11,96.

Nous n'avons pas constaté ici la stéréoisomérie possible (selon la position relative des groupes hydroxyle et méthyle des carbones 1 et 5) peut-être à cause de l'éloignement de ces deux groupements dans le cycle.

Nous avons vu ([3]) que la transformation de l'éther de glycol orthotriméthylé en aldéhyde est obtenue avec le meilleur rendement (80 à 85 %) par un chauffage de 4 à 5 h à reflux en présence d'un gros excès d'acide formique à 98 %. Les constantes de cet aldéhyde (I*c*) (dihydrocyclocitral) sont : $É_{13}$ 78-83°; $n_D^{19}$ 1,4579; $d_{24}^{24}$ 0,9087; analyse pour $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 77,92; H 11,68; trouvé %, C 77,58; H 11,51; infrarouge : bandes C—H aldéhydique à 2 680 cm$^{-1}$ et C=O à 1718 cm$^{-1}$; 2.4-DNPH (jaune vif) qui révèle l'existence de deux isomères, F 118 à 168° (éthanol), analyse pour $C_{16}H_{22}O_4N_4$, calculé %, C 57,48; H 6,58; N 16,76; trouvé %, C 57,81; H 6,56; N 16,74.

La réaction de Darzens déjà appliquée à la même triméthylcyclohexanone, n'avait donné aucun résultat ([5]) (produit de départ quantitativement récupéré), ceci dû à l'encombrement stérique provoqué par les trois groupements méthyles.

La transformation de l'éther de glycol métatriméthylé dérivé de la dihydroisophorone ne nécessite, dans les conditions précédentes, qu'un chauffage à reflux de 2 h et conduit sans difficulté à l'aldéhyde correspondant (II*c*) isomère du précédent (Rdt 80 %) : $É_{22}$ 90-91°; $n_D^{22}$ 1,4493; $d_{24}^{24}$ 0,8865; analyse : trouvé %, C 77,93; H 11,68; infrarouge : bandes C—H aldéhydique à 2 685 cm$^{-1}$ et C=O à 1720 cm$^{-1}$; 2.4-DNPH (jaune or) F 147-148° (éthanol), analyse : trouvé %, C 57,28; H 6,90; N 16,91.

La condensation de ces aldéhydes avec l'acétone en excès par la potasse méthanolique 3N ([1]) donne, avec un rendement de 55-58 %, la méthylcétone éthylénique recherchée. Effectués sur le dihydrocyclocitral, d'autres essais de condensation par le carbonate de potassium, le sodium dans l'alcool absolu, la pipéridine, l'acétylacétate d'éthyle et la pipéridine ont donné, comme dans le cas des cétones mono- et diméthylées ([1]), soit la réaction de Cannizzaro, soit un taux de condensation à peu près nul.

Les deux produits de condensation obtenus donnent un test positif à l'iodoforme caractérisant la fonction méthylcétone.

Le spectre dans l'infrarouge montre à 1670 et 1620 cm$^{-1}$ d'une part, et à 1667 et 1618 cm$^{-1}$ d'autre part, des bandes caractéristiques de —CH=CH—CO—$CH_3$. On observe en outre, à 980 cm$^{-1}$, la bande de déformation caractéristique des hydrogènes en position trans par rapport à la double liaison, pour toutes les cétones éthyléniques (mono-, di- et triméthylées).

Le (triméthyl-2.2.6 cyclohexyl)$_1$ butène-1 one-3 (I*d*) ou dihydroionone a les constantes : $É_{17}$ 128-131°; $n_D^{20,5}$ 1,4812; F 45-46°; analyse pour

$C_{13}H_{22}O$, calculé %, C 80,31; H 11,34; trouvé %, C 80,51; H 11,40; ultraviolet : $\lambda_{max}$ C=C : 2 320 Å, $\varepsilon$ = 10 500; 2.4-DNPH (rouge-orange) F 160-161° (éthanol), analyse pour $C_{19}H_{26}O_4N_4$ : calculé %, C 60,96; H 6,95; N 14,97; trouvé %, C 60,80; H 7,11; N 14,88. Ces constantes sont conformes à celles données dans la littérature [(6), (7), (8)] qui indique en particulier : 2.4-DNPH cis F 176-177°, trans F 162° ou 163-164°. C'est donc l'isomère trans auquel nous aboutissons.

Le produit de condensation (II*d*) obtenu à partir de l'aldéhyde triméthyl-3.3.5 cyclohexylformique (II*c*) a les constantes : $É_{16}$ 135-137°; $n_D^{22}$ 1,4731; $d_{24}^{24}$ 0,9029; analyse : trouvé %, C 80,50; H 11,36; ultraviolet : $\lambda_{max}$ C=C : 2 320 Å, $\varepsilon$ = 11750; 2.4-DNPH (orange-brun) F 137-138° (éthanol), analyse : trouvé %, C 60,80; H 6,77; N 14,89.

L'isomère triméthylé en $\alpha$, $\alpha'$ possède une forte odeur de violette, alors que l'isomère triméthylé en $\beta$, $\beta'$, obtenu depuis la cétone de départ avec le meilleur rendement, a seulement une odeur camphrée très prononcée.

L'ensemble de ces expériences montre que la condensation avec l'acétone des aldéhydes mono- et diméthylés (1) aussi bien que celle des deux aldéhydes triméthylés, s'effectue avec des rendements semblables; l'empêchement stérique n'intervient donc pas dans la réaction du groupement aldéhydique, porté par un carbone non situé dans le cycle.

L'action du magnésium et de l'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur la tétraméthyl-2.2.6.6 cyclohexanone dans le tétrahydrofuranne est plus lente que dans le cas de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone et a tendance à se ralentir encore pendant la réaction. Le monoéther de glycol (III*b*) n'est obtenu qu'avec un rendement de 25 % (la majorité de la cétone de départ est récupérée) et a comme constantes : $É_{22}$ 127-130°; $n_D^{18}$ 1,4648; $d_{24}^{24}$ 0,9398; analyse pour $C_{13}H_{26}O_2$, calculé %, C 72,90; H 12,15; trouvé %, C 73,38; H 12,18.

L'action de HCOOH en excès pendant 3 h à reflux, suivie d'une hydrolyse avec $H_2SO_4$ N à température ambiante (pour les composés triméthylés, il a été vérifié que cette hydrolyse n'améliore pas le rendement) conduit à l'aldéhyde (III*c*) (Rdt 95 %) : $É_{24}$ 101-104°,5; $n_D^{19,5}$ 1,4638; $d_{24}^{24}$ 0,9336; analyse pour $C_{11}H_{20}O$, calculé %, C 78,57; H 11,92; trouvé %, C 78,92; H 12,02; 2.4-DNPH (jaune clair) F 173,5-174°,5 (éthanol), analyse pour $C_{17}H_{24}O_4N_4$, calculé %, C 58,61; H 6,89; N 16,09; trouvé %, C 58,44; H 6,68; N 16,22. Cet aldéhyde, en fonction du temps, s'oxyde beaucoup plus facilement que les autres aldéhydes cités moins encombrés stériquement.

Nous observons une graduation dans la coloration des dinitro-2.4 phénylhydrazones suivant le nombre et la position des substituants, en particulier pour les aldéhydes : jaune citron pour le composé tétraméthylé, jaune vif pour les composés $\alpha$-triméthylé puis diméthylé, enfin jaune or pour les composés monométhylé puis $\beta$-triméthylé. Pour celles des cétones éthyléniques de condensation, cette variation de coloration est moins nette : orange-rouge pour le composé $\alpha$-triméthylé, rouge brique

pour le diméthylé, ocre-rouge pour le monométhylé, et orange-brun pour le composé β-triméthylé.

La condensation de l'aldéhyde tétraméthylé (III*c*) sur l'acétone a été tentée dans les conditions des expériences précédentes et conduit, non à la méthylcétone éthylénique, mais presque exclusivement à l'acide saturé mentionné plus haut. Le produit qui a une odeur florale douce agréable, a les constantes : F 120-121° (recrist. éther de pétrole : plaquettes orthorhombiques transparentes); $É_{15}$ 103-107°; $n_D^{19,5}$ 1,4594; analyse pour $C_{11}H_{20}O_2$, calculé %, C 71,74; H 10,87; trouvé %, C 71,85; H 10,96.

La réaction renouvelée en présence de pipéridine à la place de KOH, et avec 3 moles de cétone pour 1 mole d'aldéhyde, donne un résultat analogue.

Nous récapitulons ici les rendements obtenus avec les diverses cyclohexanones utilisées au cours de ces expériences [*voir* (1)] :

| | Monoéther de glycol (%). | Aldéhyde (%). | Cétone de condensation (%). |
|---|---|---|---|
| Pas de $CH_3$ | 70-75 | | |
| α-mono-$CH_3$ | 60-65 | 75 | 50-53 |
| α, α-di-$CH_3$ | 60-65 | 85 | 50-53 |
| α, α, α′-tri-$CH_3$ | 60-65 | 80-85 | 55-58 |
| β, β, β′-tri-$CH_3$ | 88-90 | 80 | 55-58 |
| α, α, α′, α′-tétra-$CH_3$ | 25 | 95 | .. |

*En conclusion*, l'encombrement stérique a une influence sur le degré de réactivité de ces cétones méthylées dans la réaction magnésienne permettant d'atteindre le monoéther de glycol; les rendements finalement obtenus sont, de ce fait, très différents.

On a pu préparer par cette suite de réactions et avec des rendements convenables un ensemble de méthylcyclohexylméthylène-acétones, dont certaines n'avaient pas encore été préparées, alors que d'autres (la trans-dihydroionone et la cétone de condensation monométhylée) l'avaient été par des méthodes différentes avec des rendements inférieurs.

Certains de ces composés, par leurs propriétés odorantes, ont déjà ou doivent avoir un intérêt indiscutable. Ils peuvent également servir de point de départ pour d'autres synthèses.

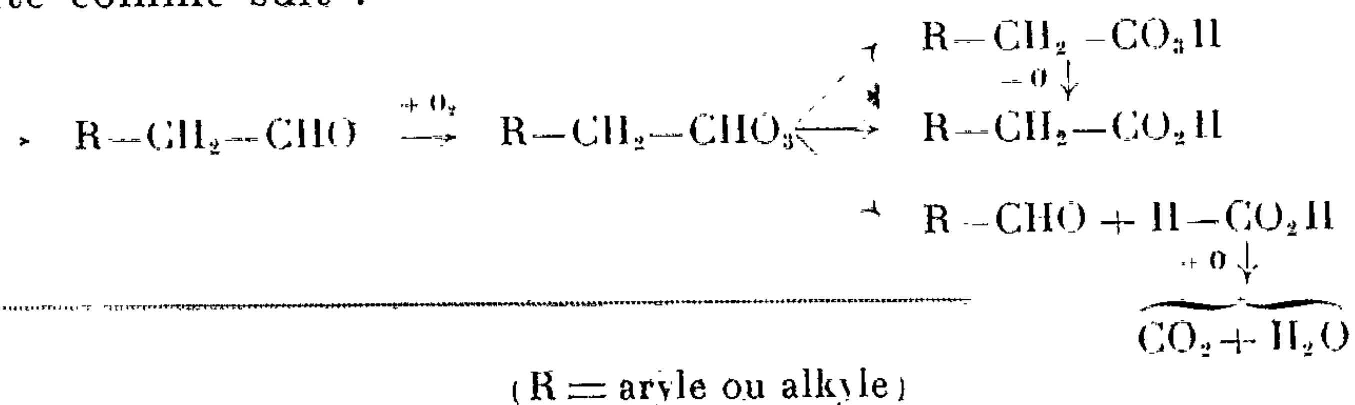
(1) M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2186.
(2) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 459.
(3) H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 1963, 256, p. 1996.
(4) A. SKITA, *Ber.* 1911, p. 1630.
(5) J. C. LUNT et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2957.
(6) V. PRELOG et H. FRICK, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 417.
(7) L. COLOMBI, A. BOSSHARD, H. SCHINZ et C. SEIDEL, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 265.
(8) P. BÄCHLI et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1760.

(*Laboratoire de Synthèse organique*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme du rancissement autoxydatif des corps gras.* Note (*) de M. **Maurice Loury**, présentée par M. Georges Champetier.

Si les causes et la prévention du rancissement autoxydatif des corps gras sont maintenant bien connues, beaucoup de travaux ont encore pour but d'en élucider le mécanisme [1]. L'hypothèse que nous proposons ici tient compte des résultats d'une série d'expériences que nous avons réalisées sur l'autoxydation des aldéhydes suivant la méthode dite du « support dispersé » dont le détail a été publié par ailleurs [2]. On observe dans ces conditions, tout comme avec l'acide oléique ou les corps gras en général, la présence constante d'acide formique dans la partie aqueuse du condensat à — 60° (à côté d'un peu des acides acétique, propionique et butyrique) que nous avons mis en évidence par les techniques chromatographiques [3].

Par conséquent, l'autoxydation normale de l'aldéhyde, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un moloxyde, en acide correspondant et aussi en peracide, comprend, outre ces réactions, une scission de chaîne à laquelle il faut reporter la formation d'acide formique (dont une partie est décomposée en anhydride carbonique et eau en présence d'oxygène peroxydique) de telle sorte que le phénomène global de l'autoxydation se présente comme suit :




(R = aryle ou alkyle)

Les méthylalkylcétones étant parfaitement stables dans les mêmes conditions et le phénomène étant influencé par les antioxygènes, cette scission a vraisemblablement lieu par un mécanisme radicalaire et non pas par l'intermédiaire d'un carbanion [4].

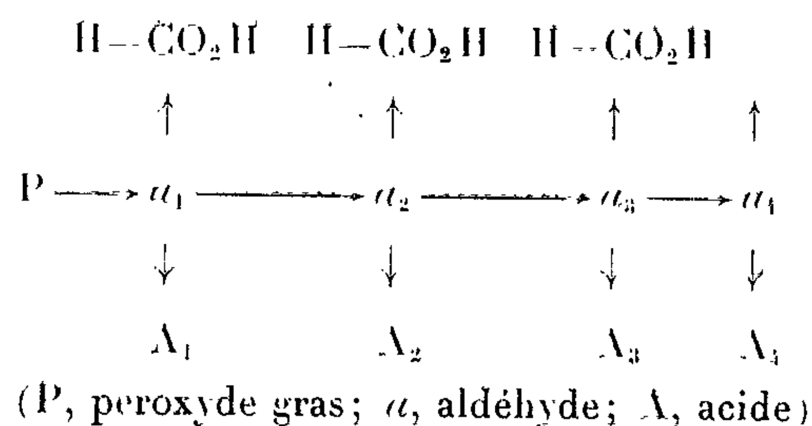
Il est bien évident que le nouvel aldéhyde formé pourra à son tour subir la même dégradation autoxydative et l'on aura ainsi par récurrence toute la série inférieure des homologues des acides et aldéhydes à partir de la chaîne aldéhydique primitive.

Cette dégradation implique évidemment la présence au voisinage de la fonction d'au moins un groupement $CH_2$ mais nous avons constaté également qu'une double liaison en $\alpha$ rend la molécule particulièrement apte à l'autoxydation (cas de l'aldéhyde cinnamique par exemple).

Par contre les aldéhydes qui ne présentent pas ces enchaînements ne subissent pas cette dégradation et sont uniquement transformés en acide.

C'est le cas par exemple des aldéhydes benzoïque, pivalique et du furfural.

De plus nous avons constaté que la propension à la scission par autoxydation des aldéhydes varie avec la longueur de la chaîne : pratiquement nulle pour les termes inférieurs, acétique et propionique, faible pour le butanal et le pentanal, elle devient importante pour les termes moyens et supérieurs. Chose remarquable, *la sensibilité est maximale pour les aldéhydes en* $C_6$ *à* $C_9$ *qui s'autoxydent et se dégradent même à la température ordinaire.* Or ces aldéhydes sont précisément ceux qui prennent naissance par scission des peroxydes des chaînes oléiques et palmitoléiques. L'odeur et la saveur rances seraient ainsi formées par l'ensemble des produits de dégradations successives de ces chaînes tels qu'ils apparaissent d'après le schéma suivant :




(P, peroxyde gras; *a*, aldéhyde; A, acide)

Cette hypothèse rend bien compte des faits déjà observés depuis longtemps, à savoir :

1° La diversité des produits formés au cours de cette altération et qui résultent d'une double dégradation de la chaîne grasse insaturée.

2° Les petites quantités d'impuretés présentes puisque leurs teneurs varient sensiblement suivant une progression géométrique décroissante (voir schéma ci-dessus).

3° La flaveur particulièrement irritante des corps gras ayant subi le rancissement autoxydatif ou aldéhydique et très différente de celle du rancissement cétonique ou « parfumé » lequel résulte de leur attaque par certains microorganismes (*Aspergillus, Penicillium*) avec formation de méthylcétones dont nous avons vu la parfaite stabilité dans les conditions normales d'autoxydation.

() Séance du 18 mars 1963.

(¹) Conf. M. NAUDET, *Rev. franç. Corps gras*, numéro spécial, 1959, p. 7.

(²) M. LOURY et G. LECHARTIER, *Rev. franç. Corps gras*, 9, 1962, p. 133; M. LOURY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2717.

(³) A. PRÉVOT et F. CABEZA, *Rev. franç. Corps gras*, 8, 1961, p. 632.

(⁴) E. ELKIK, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 933.

(*Institut des Corps Gras*, 5, *boulevard Latour-Maubourg*, *Paris*, 7ᵉ.)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie du Jurassique moyen du Jbel Klakh (Haut Atlas marocain oriental).* Note (*) de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence d'ammonites et l'étude des surfaces de discontinuité, des structures et de la morphologie, fournissent des données nouvelles qui permettent de préciser la stratigraphie du Jurassique moyen du Jbel Klakh, situé sur la zone de transition entre les faciès calcaréo-dolomitiques des Hauts-Plateaux et les sédiments marneux du sillon atlasique.

Le Jbel Klakh est situé sur la ride du Jbel Bou-Arfa, chaîne liminaire nord du Haut Atlas, séparant le domaine plissé atlasique de la région plus stable des Hauts-Plateaux (Meseta oranaise), par l'intermédiaire de l'important accident nord-atlasique. La série stratigraphique, affectée d'importants phénomènes de dolomitisation sur l'axe de la chaîne surtout au voisinage des principaux accidents tectoniques, est représentée par la figure suivante :

*a*. Les dolomies *a* passent latéralement, au Jbel Kounif, montagne prolongeant à l'Ouest le Jbel Klakh, à une barre calcaire probablement transgressive (il y a discordance au Jbel Bou-Arfa, sur la même ride), reposant sur des marnes du Toarcien moyen à *Hildoceras* gr. *bifrons*. Cette série dolomitique peut donc appartenir au plus bas au Toarcien supérieur.

On trouve au Sud du Jbel Klakh des horizons calcaires dans la partie terminale de cette série, avec bourgeonnements récifaux à polypiers qui se fondent rapidement dans la masse principale du Jbel Klakh avec dolomitisation.

Enfin, il a été possible, en suivant les indications communiquées par P. Russo, de retrouver le gisement originel d'*Erycites fallax* (conservé au Musée de Lyon), dans les barres calcaires préservées au sein de la masse dolomitique du Sud du Jbel Klakh. Si *E. fallax* n'y a pas été retrouvé, *Tmetoceras* sp. et de nombreuses *Pleydellia*, examinées par G. Dubar, révèlent qu'une partie au moins de ces dolomies est d'âge aalénien moyen à supérieur.

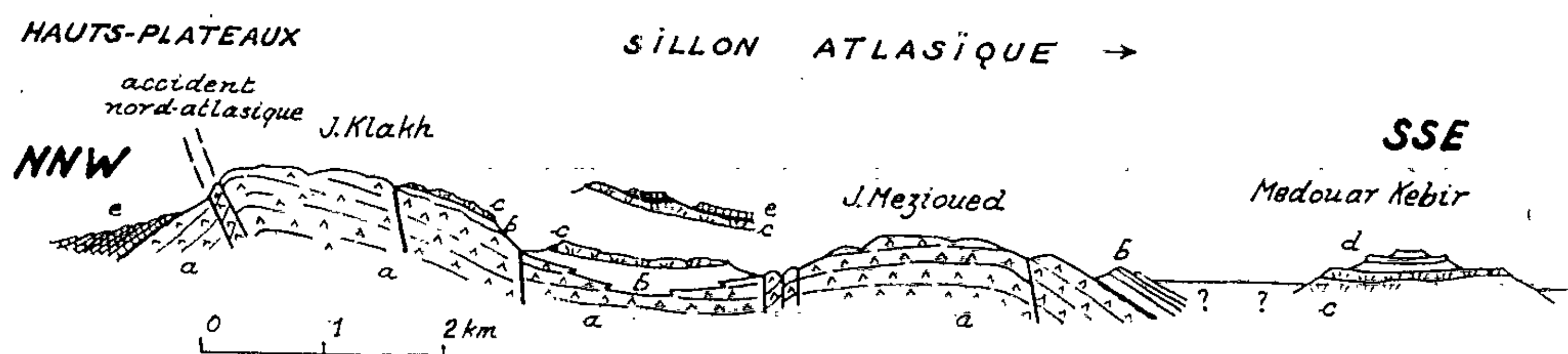
On retrouve ainsi, sur le flanc sud du Jbel Klakh, des phénomènes mis en évidence par G. Dubar dans la partie nord des feuilles de Midelt (Jbel Akrabou) et de Rich (Jbel Ouaoumatert).

*b*. Les marnes vertes à *Posidonia ornati* Quenst. qui bordent au Sud le Jbel Klakh et arrivent localement, très réduites, sur les dolomies *a* de la crête du Jbel Klakh, ont donné à leur base : au Foum Defla, un *Stephanoceras* gr. *humphriesianum* Sow. (sous-zone à *preblagdeni*, début du Bajocien moyen), et au Jbel Kounif, *Cadomites* (*Normannites*) *braikenridgi* Sow. non d'Orb., cité par P. Russo (p. 95) et conservé à Lyon. *N. braikenridgi* Sow. se trouve au Maroc dans la zone à *sauzei* [(2), (3)]; G. Wester-

mann [(4), p. 168] le place dans le niveau équivalent des *Otoites-Schichten*; la base de ces marnes vertes représente la fin du Bajocien inférieur, passage du Bajocien moyen. Au Jbel Mezioued, au Sud du Jbel Klakh, cette série marneuse débute par une surface de discontinuité au-dessus de laquelle les premières barres calcaires ont donné quelques *Cadomites* indéterminables.

On ne peut préciser en tous les points l'âge de la base de cette formation marneuse, mais seulement présumer qu'elle débute assez bas dans le Bajocien. La masse principale des dolomies *a* est ainsi assez approximativement datée au moins sur ses bordures du fait des Ammonites récoltées au-dessous, en son sein et au-dessus; elle représente l'Aalénien-Bajocien inférieur.

*c*. La série calcaire *c* qui vient s'appuyer sur la masse principale du Jbel Klakh, après réduction des marnes *b* à Posidonies montre, en bordure des épaississements récifaux, une faune périrécifale dont de nombreuses espèces ont été citées par P. Russo.




*e*. Marno-calcaires et calcaires dolomitiques à Bothriopneustes;
*d*. Marnes et calcaires avec apparition de niveaux gréseux à leur sommet;
*c*. Barres calcaires formant corniche, avec épaississements récifaux;
*b*. Marnes vertes, s'épaississant vers le Sud-Est;
*a*. Dolomies massives en bancs épais, formant l'axe de la chaîne (dalle des Hauts-Plateaux).

En outre *Terebratella* (*Flabellothyris*) *oranensis* Flam. y avait été trouvée dès 1951, sur le flanc sud du Jbel Klakh, en un point où la série est très réduite. On sait que ce fossile « facile à reconnaître » a été utilisé au Maroc pour identifier le Bathonien, bien que l'ambiguïté de sa valeur stratigraphique ait été soulignée par G. Gardet et Ch. Gérard [(5), p. 65]. Les arguments stratigraphiques qui vont suivre ont permis de montrer, dès 1955, que ce brachiopode, fossile de faciès prérirécifal plus qu'index stratigraphique, pouvait apparaître beaucoup plus tôt, opinion à laquelle viennent de se rallier G. Choubert et A. Faure-Muret (6).

*d*. La coupe du Medouar-el-Kebir, prolongeant au Sud-Est celle du Jbel Klakh-Jbel Mezioued, a permis de reconnaître, en effet, au-dessus des calcaires prérirécifaux *c*, une série calcaire et marno-calcaire qui a livré de riches faunes d'ammonites, parmi lesquelles, de bas en haut : 1. *Ermoceras* sp.; 2. *Stephanoceras arabicum* Arkell, *Ermoceras* sp.; 3. *Ermoceras* aff. *runcinatum* Arkell, *Cadomites* aff. *daubenyi* Gemmellaro.

Cette faune, déterminée par R. Mouterde, est d'origine arabique; connue au Jbel Moghara (Suez) et au Jbel Twaïq (Arabie), elle est considérée comme appartenant en Algérie à la zone à *Str. niortense* (base du Bajocien supérieur) : L'âge des horizons *c* à *Ter. oranensis* Flamand, sous-jacents doit de ce fait être considéré comme plus ancien que le Bathonien.

Une faune équivalente, composée surtout d'*Ermoceras*, avait été auparavant citée par W. J. Arkell et G. Lucas au Jbel Guettaï sur le prolongement de la ride du Jbel Klakh en Algérie. Cette formation du Bajocien supérieur est envahie par la dolomitisation au Jbel Dough (au Nord-Est du Jbel Klakh), où le cœur de l'anticlinal laisse apparaître les marnes *b*. Les massifs dolomitiques des Jbels Klakh et Dough, bien qu'étant situés sur la même ride tectonique, ne sont donc pas de même âge.

*e*. Au pied du versant nord-ouest du Jbel Klakh, côté Hauts-Plateaux, les dolomies principales *a* du Jbel Klakh sont recouvertes, après un horizon transgressif gréseux avec débris végétaux et faune de Lamellibranches saumâtres ([7]), par une alternance de bancs dolomitiques et de marno-calcaires en voie de dolomitisation, contenant *Bothriopneustes galhauseni* Lamb., *Acrosalenia pseudodecorata* Cott., rapportés d'abord au Jurassique supérieur par M. L. Petitot (1961), puis au Bathonien à la suite de leur révision par A. Devriès. Cette faune associée ici à des Lamellibranches très nombreux, mais mal conservés et indéterminables, est analogue à celle de Géryville en Algérie.

Des couches identiques mais très dolomitisées se retrouvent à la terminaison du Jbel Klakh, et sur le flanc sud, où elles recouvrent en légère discordance la corniche des calcaires prériréciifaux *c*.

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) P. Russo, *Thèse, Ann. Univ. Lyon*, 1927.

([2]) H. Termier et G. Dubar, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, n° 24 *bis*, 1940.

([3]) G. Colo, *Thèse* (*Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 139, 1961).

([4]) G. Westermann, *Beitr. z. géol. Jahrb.*, Hannover, Heft 15, 1954.

([5]) G. Gardet et Ch. Gérard, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 64, 1946.

([6]) G. Choubert et A. Faure-Muret, *M. h. s. Soc. géol. Fr.* (livre mémoire P. Fallot), 1, 1962, p. 447-527.

([7]) R. du Dresnay et D. Mongin, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 323-324.

GÉOLOGIE. — *Âges absolus des massifs granitiques ultimes et de la minéralisation en étain du Cameroun central.* Note (*) de MM. **Jacques Gazel**, **Marc Lasserre**, **Jean-Claude Limasset** et Mme **Michelle Vachette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les âges ont été déterminés par la méthode au strontium appliquée aux biotites et à la roche totale. Le massif granitique ultime, non stannifère, de Kongolo, a donné un âge paléozoïque de 496 ± 10 millions d'années. Le massif ultime stannifère de Mayo Darlé a donné un âge tertiaire de 58 ± 8 millions d'années. Ces résultats sont rapprochés des mesures d'âges absolus des « younger granites » de Nigéria.

Les granites ultimes du Cameroun sont intrusifs dans des séries métamorphiques qu'on classe dans le Précambrien. Ces granites sont souvent considérés comme étant eux-mêmes d'âge Précambrien, mais P. Koch ([1]) a fait remarquer qu'aucune observation ne s'opposait à ce qu'ils soient beaucoup plus récents.

Pour lever cette indétermination, des mesures d'âges absolus ont été effectuées par la méthode au strontium sur des biotites et sur des roches totales dans les massifs ultimes de Kongolo et de Mayo Darlé (Cameroun central). Le mode opératoire et le calcul de l'erreur ont été exposés par la Note de M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette ([2]). Les constantes utilisées au cours des calculs sont :

$^{87}$Rb = 0,2785 pour un atome de rubidium normal;
$^{87}$Sr = 0,0702 pour un atome de strontium normal;
$\lambda^{87}$Rb = $1,47.10^{-11}$ an$^{-1}$ (Flynn et Glendenin).

Massif de Kongolo. — Ce massif est situé sur la feuille de Batouri-Est, dans la partie sud-est du Cameroun central. Il a été décrit par J. Gazel ([3]). D'une superficie de 1000 km$^2$ environ, ce granite est intrusif, à l'Est et au Sud, dans la série schisteuse épimétamorphique du Lom et, à l'Ouest et au Nord, dans les granites syntectoniques anciens ([4]). On y distingue un faciès porphyroïde, localisé dans la partie nord-est, et un faciès grenu plus largement répandu. Le faciès grenu contient : du quartz, à tendance automorphe, du microcline, de l'orthose et de l'albite; de la biotite abondante, de la hornblende et de la muscovite (rares), de l'épidote, de la zoïsite et du sphène. Le faciès porphyroïde se distingue par la présence de phénoblastes de microcline dans une mésostase analogue à celle du faciès grenu. Le granite de Kongolo est très semblable, au point de vue pétrographique, au granite ultime de Mayo Darlé, mais il s'en distingue par l'absence de minéralisation stannifère.

Les déterminations d'âges absolus ont donné les résultats suivants [résultats des dosages en microgrammes au gramme, âges en millions

d'années (M. A.), le numéro de détermination renvoie au registre du Laboratoire de la Faculté de Clermont] :

1° *Biotite du granite de Kongolo, faciès porphyroïde* (Ds 584) prélevé à l'Hosséré Goassen (latitude : 6°02′ N; longitude : 14°13′E) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$ (γ). | $^{87}Sr^*$ (%). | Age (M. A.). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1........ | 1 159 | 54,53 | 2,345 | 38 | 493 ± 12 |
| | 1 165 | 54,17 | 2,357 | | |
| 2........ | 1 204 | 56,87 | 2,495 | | |
| | 1 190 | 57,92 | 2,507 | | |

2° *Même granite, roche totale* (Ds 716) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$. | Age. |
|---|---|---|---|---|
| 1........ | 132 | 577 | Non déterminable | Non déterminable |
| | 134 | 574 | » | » |

3° *Biotite du granite de Kongolo, faciès grenu* (Ds 583) prélevé entre les mayos Dep et Mboyo (latitude : 6°02′40″N; longitude : 14°07′E) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$. | $^{87}Sr^*$ (%). | Age (M. A.). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1........ | 794 | 64,52 | 1,670 | 28 | 499 ± 15 |
| | 774 | 62,90 | 1,584 | | |
| 2........ | 791 | 56,54 | 1,655 | | |
| | 802 | 57,36 | 1,661 | | |

4° *Même granite, roche totale* (Ds 717) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$. | Age. |
|---|---|---|---|---|
| 1........ | 175 | 498 | Non déterminable | Non déterminable |
| | 178 | 494 | » | » |

Ces résultats concordants (moyenne 496 ± 10 M. A.) permettent de situer la mise en place du granite ultime de Kongolo à la limite du Cambrien et de l'Ordovicien d'après l'échelle de Holmes [6].

Massif de Mayo Darlé. — Ce massif est situé sur la feuille de Banyo, dans la partie sud-ouest du Cameroun central. Il a été décrit par P. Koch [7]. D'une superficie de 80 km² environ, ce granite est intrusif dans une série de migmatites du socle.

Le faciès dominant est un granite alcalin à biotite, à grain moyen et teinte claire (blanc à blanc rose). Il est composé : 1° de quartz (30 % environ) à tendance automorphe et groupé en agrégats; 2° de feldspaths (65 % environ) : microcline, en gros cristaux souvent perthitisés, et oligoclase sodique à 12 % d'An; 3° de biotite et de minéraux accessoires : zircon, fluorine, cassitérite, rutile et parfois topaze.

Au point de vue chimique c'est un granite alcalin, hololeucocrate, orthosique caractérisé par les paramètres CIPW.I′.3′.1′.3.

Localement ce faciès alcalin à biotite passe à des faciès hyperalcalins à biotite et riébeckite, ou riébeckite seule. Exceptionnellement il peut prendre un faciès porphyroïde. Vers la périphérie du massif on note des faciès à grain libre, ou même des faciès microgrenus. Le massif de Mayo Darlé est minéralisé en étain. La cassitérite se trouve dispersée dans le faciès à biotite, ou concentrée dans des greisen et des filons de quartz en stockwerk. Cette minéralisation est exploitée, soit en alluvions, soit dans la roche en place altérée.

La détermination d'âge a porté sur le faciès alcalin à biotite. Elle a donné les résultats suivants :

1° *Biotite du granite à biotite du Mayo Darlé* (Ds 352) prélevé en 1962 au pied de la retenue d'eau de la mine de Mayo Darlé (latitude : 6°27'N; longitude : 11°33'E) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$. | $^{87}Sr$ (%). | Age (M. A.). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1........ | 2 536 | 7,19 | 0,610 | 54 | 56 ± 8 |
| | 2 303 | 7,56 | 0,613 | | |
| 2........ | 2 734 | 7,34 | 0,612 | | |
| | 2 657 | 7,35 | 0,645 | | |
| 3........ | 2 545 | – | – | | |
| | 2 739 | 7,77 | 0,5471 | | |

2° *Même granite, roche totale* (Ds 398) :

| N° d'attaque. | Rb total. | Sr commun. | $^{87}Sr^*$. | $^{87}Sr^*$ (%). | Age (M. A.). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1........ | 311 | 6,46 | 0,095 | 18 | 65 ± 12 |
| | 303 | 6,62 | 0,069 | | |
| 2........ | 383 | 5,55 | 0,078 | | |
| | – | 5,50 | 0,065 | | |
| 3........ | 387 | 5,98 | 0,170 | | |
| | 366 | 5,94 | 0,100 | | |
| 7........ | 348 | 5,85 | 0,094 | | |
| | 354 | 6,00 | 0,102 | | |
| 8........ | 354 | 5,90 | 0,077 | | |
| | 351 | 5,83 | 0,072 | | |

Il est intéressant de voir que l'âge en roche totale concorde avec l'âge de la biotite, ce qui indique que le granite n'a pas subi de rajeunissement. Nous adopterons l'âge de la biotite dont la détermination est plus précise que celle de l'âge en roche totale.

Ces résultats permettent de situer la mise en place du granite ultime stannifère du Mayo Darlé dans l'Éocène, d'après l'échelle de Holmes (*r*).

Conclusions. — Ces résultats indiquent qu'il existe au Cameroun deux séries de granites ultimes, l'une d'âge paléozoïque non stannifère, l'autre d'âge tertiaire minéralisée en étain.

Il est intéressant de souligner que les granites ultimes du Cameroun ont souvent été rapprochés par leur mode de gisement, et par leur consti-

tution chimique ou pétrographique, des « younger granites » stannifères de Nigéria. Les mesures d'âges absolus de ces derniers ont montré qu'ils étaient beaucoup plus récents qu'on ne le pensait. D'après Darnley et coll. (8), des résultats concordants obtenus dans la région de Jos sur des fergusonites par la méthode au plomb isotopique et sur des biotites par la méthode à l'argon, ont donné un âge de 160 M. A. Ceci place ces granites dans le Jurassique d'après l'échelle de Holmes (6). Toutefois, il n'est pas impossible qu'il existe également dans la même région des granites à faciès « younger » plus anciens, équivalents du granite de Kongolo puisque Holmes et Cahen (9) ont donné un résultat de 485 M. A. pour une monazite alluviale provenant de l'un de ces massifs.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) P. Koch, *Bull. Dir. Mines et Géologie Cameroun*, n° 3, 1959.

(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(3) J. Gazel, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 20, 1950, p. 121-124.

(4) M. Lasserre, *Bull. Dir. Mines et Geologie Cameroun*, n° 4, 1961, 1 carte hors texte.

(5) $^{87}Sr^{*}$ : lire strontium 87 radiogénique.

(6) A. Holmes, *Trans. Edin. Géol. Soc.*, 17, part. 3, 1960, p. 183-216.

(7) P. Koch, *Carte géologique Cameroun au 1/500 000e*, Feuille Banyo, avec notice explicative, 1958, 47 pages.

(8) A. G. Darnley, G. H. Schmith, T. R. D. Chandler et D. F. Dance, *Mineralogical Magazine*, London, vol. 33, n° 256, 1962, p. 48-51.

(9) A. Holmes et L. Cahen, *Académie royale des Sciences coloniales*, Bruxelles, V, fasc. 1, 1957.

(*B. R. G. M., Paris et Yaoundé*
et *Laboratoire de Géologie et Minéralogie*
*de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la succession des processus géomorphogénétiques en Méditerranée au cours d'une glaciation quaternaire.* Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Un certain nombre de faits observés au Liban, en Galilée et à Chypre et, d'une manière plus générale, au Levant et dans les pays méditerranéens, permet de reconstituer la succession des processus morphogénétiques qui s'exerçaient dans ces régions quand se déroulait au Quaternaire un cycle glaciaire.

1. Pendant l'englaciation : mise en place de nappes alluviales ou à éléments plus ou moins anguleux. — Une Note précédente [1] a montré qu'il existait sur la côte du Liban et sur celle de Galilée, dans la plaine d'Esdrelon et dans la dépression du Houlé, des nappes alluviales, datant du début de l'englaciation rissienne. Une autre Note [2] a signalé qu'il y avait de façon semblable à Chypre des nappes alluviales déposées au commencement de l'englaciation würmienne. La mise en place de nappes alluviales quand se déclenche une glaciation, paraît donc bien être un phénomène général. Celui-ci peut s'expliquer de la manière suivante.

L'englaciation entraîne un refroidissement de l'atmosphère qui provoque à son tour une gélifraction accrue et, par voie de conséquence, une augmentation de la charge des rivières. Cette charge arrive vite à excéder la capacité des cours d'eau quand leur pente faiblit, car les débits ne croissent pas en proportion. Il en résulte donc des dépôts de nappes alluviales dans les régions basses.

Ces nappes se produisent évidemment d'autant plus tôt que le relief est plus élevé et que celui-ci est atteint plus vite par la baisse de la température. Au fur et à mesure que le froid et la gélifraction progressent vers des altitudes plus basses, la zone soumise aux cycles gel-dégel embrasse une tranche altitudinale de plus en plus grande, la charge des rivières ne cesse d'augmenter et les dépôts dans les régions basses vont croissant. Cet accroissement cesse quand le froid devient plus constant dans les parties hautes des reliefs et diminue les cycles gel-dégel jusqu'à les supprimer. La tranche altitudinale où se produit la gélifraction acquiert alors une hauteur fixe. Si le refroidissement de l'atmosphère se poursuit, cette zone s'abaisse jusqu'au jour où, sa limite inférieure atteignant le niveau de base, elle commence elle-même à diminuer, par le bas cette fois et non plus par le haut. Les charges alluviales deviennent alors de plus en plus faibles et il en est de même des débits des rivières car le ruissellement est lui aussi en voie de décroissance.

Sur la côte de Pomos, la nappe alluviale commence dès le rivage tyrrhénien (20 m) et non pas en aval de celui-ci. D'autre part, il n'y a plus que de rares cailloux roulés dans la dalle de ramlé qui surmonte la nappe et qui témoigne de la régression marine.

Il s'ensuit que la nappe alluviale a été mise en place avant que la mer ne commence à reculer. Il faut en effet une période de froid infiniment plus longue pour former des inlandsis qui déterminent l'abaissement du niveau général des mers, que pour déclencher des phénomènes cryoclastiques, surtout quand ceux-ci ont lieu dans des régions montagneuses. Il s'ensuit aussi que l'optimum de la gélifraction précède la régression et même que le froid quasi constant et la sécheresse qui l'accompagne ont déjà atteint une altitude très basse quand la mer commence à se retirer.

On peut penser, bien qu'aucun phénomène précis n'ait encore été observé dans ce sens dans les régions immédiatement étudiées dont il est question, que c'est également pendant l'abaissement de la zone optimale des cycles gel-dégel que se produisent quantité de phénomènes de cryergie, et notamment toutes les formes d'épandages d'éléments non roulés et plus ou moins anguleux qui, pour une raison ou une autre, n'ont pu être entraînés par les cours d'eau.

2. PENDANT LE MAXIMUM DE LA GLACIATION. — 1° *Les grèzes litées du littoral de Pomos.* — Ces grèzes sont un phénomène local, même à Chypre, et par conséquent non susceptible de généralisation; elles fournissent cependant des renseignements précieux.

Ces grèzes représentent en effet un volume considérable de matériaux, superposés à la terrasse tyrrhénienne en pente douce vers la mer sous laquelle les grèzes se prolongent. Un temps très long a donc été nécessaire pour les mettre en place, d'autant plus qu'elles proviennent des diabases dont la gélivité est faible. Leur passage sous la mer montre en outre que celle-ci était déjà au-dessous du zéro actuel quand elles se sont formées et que, par conséquent, on était déjà en pleine glaciation. Enfin le fait qu'elles n'aient pas été balayées par le ruissellement, alors que leur position y était éminemment favorable, montre que celui-ci était pratiquement nul et que, par conséquent, les précipitations ne pouvaient être que très faibles, ce qui confirme l'évolution décrite au paragraphe précédent.

2° *Les « limons rouges ».* — Des limons rouges, recouvrant des dalles de ramlé, ont été signalés depuis longtemps au Levant où il existe même des séquences ramlé-limons rouges, superposées les unes aux autres (3). Des faits exactement semblables sont connus en Afrique du Nord (4). En réalité, les limons rouges sont connus aussi bien à l'Ouest qu'au Nord et au Sud de la Méditerranée (5), ils sont liés aux régions côtières et ne vont jamais très loin à l'intérieur du pays. Ils sont éoliens, tout en portant parfois la marque postérieure d'un ruissellement. Il ne semble pas qu'on ait jamais donné une explication d'ensemble de leur mise en place. Celle-ci mérite d'être tentée.

Superposés aux dalles de ramlé de régression marine dont ils remplissent les cavités, ces limons sont forcément liés au maximum glaciaire et au faible ruissellement de cette époque. S'il en avait été autrement, les limons

— comme les grèzes de Pomos — auraient été balayés. Cette constatation met sur la voie de la solution.

A. Cailleux ([6]) a montré qu'au plus fort de la glaciation, l'inlandsis nord-européen était entouré de plusieurs auréoles : la première de celles-ci était absolument dénudée et des vents violents, divergeant de l'inlandsis, y pratiquaient une déflation intense; la seconde auréole était au contraire une zone d'accumulation de limons et de lœss, que favorisait une maigre végétation herbacée.

Des phénomènes très semblables existaient en Méditerranée qui était longée au Nord par une *dorsale froide nord-méditerranéenne*, constituée par les glaciers et les hautes terres, des Pyrénées, des Alpes, de l'Italie péninsulaire, de la péninsule balkanique, de l'Anatolie et du Caucase. Le gradient barométrique était inévitablement très fort entre cette dorsale et la mer qu'elle bordait et dans laquelle elle pénétrait même par endroits. Aussi, entre les passages des dépressions cycloniques qui sillonnaient la Méditerranée d'Ouest en Est, des vents, divergeant de cette dorsale, devaient parcourir la Méditerranée vers le Sud-Est, le Sud et le Sud-Ouest. Ils arrachaient par déflation, des limons aux terres froides d'où ils étaient originaires et accumulaient ceux-ci sur les pays levantins, africains et hispaniques qui faisaient obstacle à leur progression, ils en comblaient les dépressions et saupoudraient les pentes inférieures des reliefs jusqu'au jour où le ruissellement nettoyait ces bas de pente et en entraînait les limons vers les creux topographiques.

Ainsi peut-on rendre compte, semble-t-il, de la mise en place des limons méditerranéens. Quant à leur rubéfaction, elle s'explique aisément par la latitude, le soleil étant ici suffisamment haut au-dessus de l'horizon pour que son pouvoir calorifique en été ait été capable de rubéfier les limons au fur et à mesure qu'ils se déposaient ([7]).

3° *Les tourbes.* — C'est sans doute à cette période qu'il faut rapporter aussi les tourbes signalées dans le Rhâb (Syrie) et dans le Houlé (Palestine).

3. Au début de la déglaciation : le façonnement des glacis. — Sur la côte de Pomos, le glacis qui façonne les grèzes est forcément postérieur à celles-ci, donc au maximum glaciaire; en même temps, il est antérieur au retour de la végétation arborescente, sans quoi il n'aurait pas pu se former. Sa période de façonnement est donc très étroitement encadrée; elle correspond au début du réchauffement qui amène la fonte des inlandsis et réactive un peu le ruissellement, elle se situe donc au Tardiglaciaire et, probablement, dans les phases tempérées de celui-ci (I *b* : Bölling; II : Alleröd) ([8]).

Il découle de ces constatations que le processus morphogénétique des glacis travaille de manière extrêmement rapide, et aussi que, succédant immédiatement au processus qui donne naissance aux grèzes litées, il doit y avoir une parenté dynamique entre ces deux types morphogénétiques.

4. PENDANT LA DÉGLACIATION : MISE EN PLACE DE NAPPES ALLUVIALES OU A ÉLÉMENTS PLUS OU MOINS ANGULEUX. — A Chypre, les glacis comportent presque toujours une nappe alluviale qui atteint facilement 1 m d'épaisseur. Le phénomène est général dans tous les pays méditerranéens où existent des glacis.

La mise en place de cette nappe est facile à expliquer après ce qui a été dit au paragraphe 1. Elle est la conséquence d'une évolution en sens inverse de celle décrite dans ce paragraphe. Avec le réchauffement de l'atmosphère, la zone optimale des cycles gel-dégel s'élève progressivement : elle commence par croître tant qu'elle n'a pas retrouvé son épaisseur normale, puis elle devient constante et se déplace vers le haut, enfin elle décroît quand sa limite supérieure dépasse les sommets des reliefs. Tant que la tranche altitudinale de gélifraction maximale est constante, il en résulte une charge des rivières qui, vu le débit de celles-ci, amène ces dernières à déposer dans le bas de leur pente.

5. PENDANT L'INTERGLACIAIRE. — Le cycle des processus morphogénétiques liés à l'interglaciaire est relayé pendant l'interglaciaire qui suit, par une dessiccation du climat qui tient moins à la faiblesse des précipitations qu'à l'augmentation de la température. Le ruissellement donne lieu à un écoulement linéaire le plus souvent; l'écoulement peut cependant être aréolaire dans les régions arides (Bekaa septentrionale, Syrie sub-désertique).

C'est également l'époque où se forment les croûtes.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1132.

(2) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1326.

(3) J. BOURCART, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 10, 1940, p. 207.

(4) J. MOREL et J. HILLY, *Quaternaria*, 3, 1956, p. 179.

(5) *Carte de la répartition des limons rouges* dans J. H. DURAND, *Les sols rouges et les croûtes en Algérie*, 1959.

(6) A. CAILLEUX, *Les actions périglaciaires en Europe* (*Thèse*, 1942).

(7) M. A. Cailleux à qui nous avons exposé cette théorie a bien voulu nous dire qu'il la trouvait parfaitement plausible.

(8) Y. GUILLIEN, *Ann. Géogr.*, 71, 1962, p. 1-35.

PÉTROGRAPHIE. — *Étude quantitative du gaz carbonique des inclusions fluides des minéraux.* Note (*) de M. **Georges Machairas**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude pétrogénétique des inclusions fluides des minéraux a un grand intérêt, car elle ouvre des vues sur les éléments volatils qui sont intervenus au moment de la cristallisation de ces minéraux. On sait que ces inclusions se présentent en grand nombre (de l'ordre de centaines de millions par millilitre) dans le quartz et dans d'autres minéraux avec un calibrage de quelques microns. Les inclusions sont de plusieurs natures (inclusions mono-, bi-, triphasées), ainsi que les travaux de G. Deicha le mettent bien en évidence ([1]). On sait aussi que les fluides occlus sont des solutions aqueuses associées à du gaz sous pression, et que ce dernier est souvent du gaz carbonique. Vu l'exiguïté et la proportion pondérale petite des inclusions, il est très difficile d'obtenir des résultats quantitatifs sur leur composition chimique.

Des essais proprement microchimiques pour le gaz carbonique ont été effectués par J. Rasumny ([2]) à l'aide d'une surplatine de microscope à écrasement ([3]) et dégagement des bulles dans une solution de baryte. Mais les résultats ne sont pas quantitatifs.

Nous avons pu élaborer une méthode permettant de mesurer l'acidité des fluides occlus dans un minéral riche en inclusions fluides. C'est pratiquement une détermination de la teneur en anhydride carbonique, puisqu'il constitue souvent l'élément prédominant en association avec la solution aqueuse des inclusions. La méthode est basée sur la décoloration d'une solution alcoolique de phénolphtaléine, et elle s'est avérée d'une sensibilité appropriée.

On prépare 100 ml d'une solution de phénolphtaléine à 0,1 % dans l'alcool et l'on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de soude à 0,1 % pour amener le pH entre 9,3 et 10. La liqueur est de couleur rose soutenue. On en introduit 1 ml dans un tube de verre de $1{,}5 \times 5$ cm. On décolore par addition d'acide acétique en solution aqueuse à 0,1 %. On note le nombre $n$ de millilitres nécessaires. On vide et lave le tube. On introduit 1 g du minéral étudié, sous forme d'esquilles de 0,5 à 1 mm, dans ce tube, au fond duquel cette matière est ensuite broyée au moyen d'un petit barreau de verre. La poudre atteint ainsi un calibre de l'ordre de 10 μ (50 % passant au tamis de 0,01 mm d'après les vérifications que nous avons pu faire). On introduit 1 ml de la solution de phénolphtaléine. On décolore par addition d'acide acétique, ce qui nécessite $n'$ ml. La différence $n - n'$ est proportionnelle à la quantité d'acide, ici d'anhydride carbonique, libérée par le broyage. On peut calculer que 1 ml de solution acétique correspond à 0,38 mg d'anhydride carbonique. Il est à noter que l'anhydride carbonique de l'atmosphère n'intervient que très lentement et ne gêne pas la mesure. Il faut plus de 24 h pour décolorer la solution de phénolphtaléine à l'air libre.

Nous avons appliqué la méthode à un groupe de minéraux d'une pegmatite de Guyane. En milligrammes de gaz carbonique par gramme de

minéral, nous avons obtenu les résultats suivants par des mesures répétées sur un même échantillon :

Quartz : trois mesures à 0,057 et deux mesures à 0,019;

Béryl : 0,042 et quatre mesures à 0,019;

Spodumène : 0,172, 0,165, 0,153 et deux mesures à 0,192;

Amblygonite : 0,211, 0,241, 0,226 et deux mesures à 0,245.

La méthode sera sans doute améliorée pour le broyage par utilisation d'outillage en agate.

Nous pensons que cette méthode permettra d'aborder divers genres de problèmes, en fournissant des éléments quantitatifs, notamment sur les points suivants :

1. Étude de minéraux différents d'un même gisement; proportion comparée de la phase fluide dans ces minéraux. Mise en évidence de récurrences d'un même minéral dans la succession paragénétique (par exemple quartz de température élevée et quartz de basse température).

2. Après numération du nombre d'inclusions fluides et évaluation de leur calibre moyen, possibilité de déterminer la quantité d'anhydride carbonique en moyenne dans une inclusion et par conséquent sa pression.

Dans le cas des inclusions polyphasées, détermination de la proportion d'anhydride carbonique dans l'ensemble du fluide occlus.

Cette méthode statistique permettra de pousser davantage les déterminations quantitatives d'anhydride carbonique amorcées par les observations réalisées par d'autres méthodes sur inclusions isolées. De telles observations ont été abordées par Deicha et d'autres, soit à l'aide de platine réfrigérante de microscope (4), soit, pour des bulles exceptionnelles de calibre plus important, par mesure des diamètres avant et après libération effectuée en fissurant la roche par pression (5).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) G. A. Deicha, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Paris, 1955.

(2) J. Rasumny, *Détection du gaz carbonique libre dans les minéraux. XXI^e Congrès géol. intern.*, Copenhague, 1960, Part I, p. 27.

(3) *Microscopes Nachet* (Notice 1671), 1962.

(4) G. A. Deicha, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1960, p. 65.

(5) E. Roedder, *Scientific American*, 43, 1962, p. 38.

(*Laboratoire du B. R. G. M.*,
*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la coexistence de microcline et d'orthose dans certains gneiss œillés de la région de Vegarshei (Norvège méridionale).* Note (*) de M. **Jacques Touret**, transmise par M. Marcel Roubault.

Du microcline et de l'orthose peuvent coexister dans certains gneiss œillés à faciès charnockitique de la région de Vegarshei (Norvège méridionale). Le microcline, qui se développe au voisinage de certaines fissures, semble postérieur à l'orthose. Les conditions de son apparition sont rapidement discutées.

Les gneiss œillés du massif de Vegarshei, situé dans le Sud de la Norvège, à 300 km environ au Sud-Ouest d'Oslo, comprennent diverses variétés de roches appartenant, soit au faciès amphibolite, soit au faciès granulite ([1]). Le feldspath potassique des variétés amphibolitiques est du microcline « maximum » à macles quadrillées caractéristiques. Le degré de triclinicité, déterminé par la méthode de Goldsmith-Laves, est élevé ($\Delta = 80$ à 90), l'angle des axes optiques supérieur à 80°. Dans les gneiss granulitiques, en revanche, le feldspath potassique courant est proche de l'orthose : angle d'extinction de $Np \wedge (001) = 5°$, angle des axes optiques voisins de 50° (45 et 64°, valeurs extrêmes de 10 déterminations). Optiquement, la symétrie monoclinique est indubitable : Ng est $\perp$ à (010), ce qu'on vérifie aisément avec précision pour deux individus d'une macle de Carlsbad.

Dans certains gneiss du faciès granulite, recueillis à proximité de la limite du faciès amphibolite, il peut y avoir coexistence des deux phases feldspathiques au sein d'un même porphyroblaste. Ce phénomène, qui a déjà été décrit par plusieurs auteurs ([3]), présente ici des caractères bien particuliers :

Le microcline forme au sein des porphyroblastes d'orthose des zones étroites et allongées de 0,1 à 0,2 mm de large et de quelques millimètres de long qui se développent exclusivement en bordure de quelques-unes des nombreuses fissures qui découpent le porphyroblaste d'orthose (*fig.* 1 et 2). Les macles quadrillées sont caractéristiques : il s'agit bien de microcline triclinique. Le passage orthose-microcline est continu et il semble y avoir coïncidence entre la direction du plan (001) de l'orthose et l'un des plans de macles du microcline.

La transformation orthose-microcline est une transformation ordre-désordre qui peut dépendre d'un certain nombre de paramètres. Parmi ceux-ci, outre la température, deux facteurs paraissent particulièrement importants : la teneur en sodium de l'orthose ([4]), et la présence de vapeur d'eau, qui accélère la réaction en augmentant la mobilité des ions Al et Si au sein du réseau feldspathique ([5]).

*Teneur en sodium de l'orthose.* — Les caractères optiques de l'orthose correspondent à une teneur en albite voisine de 20 %. Cette albite peut s'exprimer sous forme de très fines perthites fusiformes (stringperthites)

orientées parallèlement au plan (001) du feldspath potassique. A fort grossissement, ces perthites sont visibles en lumière naturelle et il est aisé de voir qu'elles se développent préférentiellement au voisinage de certaines fissures (*fig.* 3). A la périphérie des domaines de microcline, elles disparaissent (*fig.* 2), mais on retrouve souvent, au sein même de la cassure, en même temps que des minéraux phylliteux jaunâtres, de très petites plages d'un plagioclase albitique. Ne peut-on voir dans cette évolution les traces d'une élimination de la phase albitique, peut-être induite par des tensions favorisant les phénomènes d'exsolution, qui rendrait possible la transition orthose-microcline ?. On sait, en effet, que cette transition ne peut s'effectuer que si l'orthose ne contient que très peu de sodium.

*Rôle de l'eau.* — De même, l'influence de l'eau n'est pas discutable. Les fissures représentent des domaines ouverts où la vapeur d'eau peut circuler librement. Les minéraux phylliteux jaunâtres, non pléochroïques, qui s'y trouvent en abondance et qui sont sans doute responsables de la coloration « malgachitique » des feldspaths en sont une preuve. Ils apparaissent en effet lorsque la biotite, minéral hydroxylé, se transforme en pyroxène orthorhombique anhydre.

Finalement, les deux facteurs ont pu jouer simultanément et, comme dans le cas des gneiss des Pyrénées [2], il paraît difficile de dire quel a été l'élément prépondérant.

Une chose est cependant certaine : dans ce cas particulier, le microcline est postérieur à l'orthose; la phase triclinique a d'abord cristallisé sous forme monoclinique. L'hypothèse de Laves [6], qui prévoit cette origine du microcline pour des raisons purement cristallographiques, est donc ici directement vérifiée. Si la généralité de cette hypothèse a pu être récemment discutée [7], la réalité de son existence ne peut être mise en doute.

Il faudrait enfin déterminer pourquoi, dans la région de Vegarshei, ces phénomènes apparaissent dans une position géologique bien déterminée, pour des roches situées au sein du faciès granulite, mais à proximité immédiate du faciès amphibolite. Heier [8] a montré que, dans le métamorphisme régional, l'orthose était le feldspath habituel du faciès granulite et le microcline celui du faciès amphibolite. Il semble donc que la limite entre les faciès amphibolite et granulite corresponde approximativement aux domaines de stabilité de l'orthose et du microcline. Peut-être existe-t-il

### Explication des figures.

Fig. 1. — Développement, dans un porphyroblaste d'orthose, de microcline « quadrillé » au voisinage de fissures. Lumière polarisée. (G × 100.)

Fig. 2. — Même phénomène (G × 500). Le microcline se développe en bordure d'une fissure remplie de minéraux phylliteux jaunâtres. Noter la disparition des macles de l'orthose au voisinage du microcline. Lumière polarisée. (G × 500.)

Fig. 3. — Développement préférentiel des perthites au voisinage de certaines fissures. Lumière naturelle. (G × 100.)



Fig. 1.

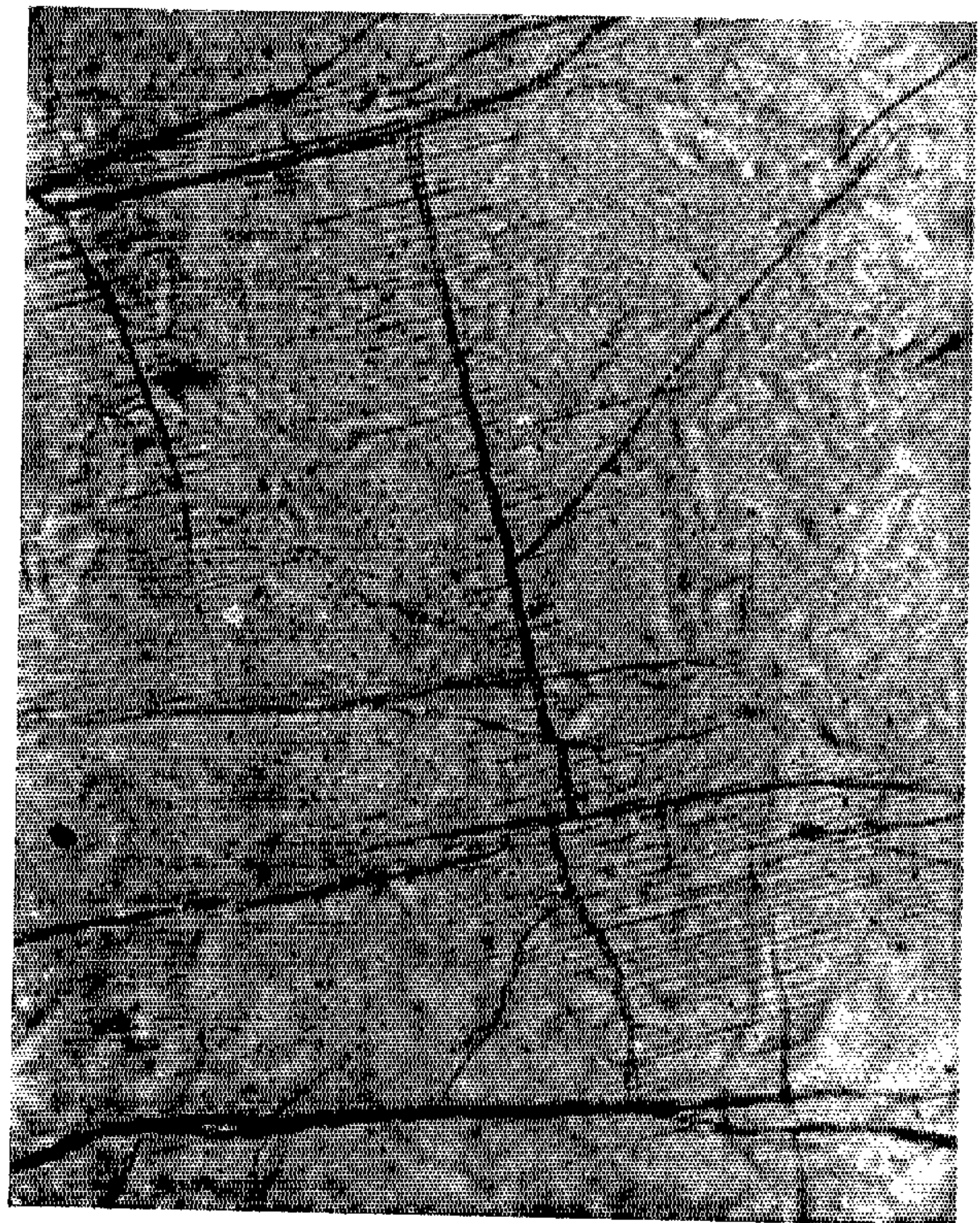


Fig. 3.



Fig. 2.

entre ces domaines une zone de transition que l'existence de formes structuralement intermédiaires entre l'orthose et le microcline rend assez plausible. Au sein de cette zone des énergies d'activation relativement faibles pourraient suffire à induire la transition entre les deux phases.

(*) Séance du 4 février 1963.

(1) J. Touret, *Norsk Geologisk Undersøkelse* (sous presse).
(2) G. Guitard, E. Raguin et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 83, 1960, p. 57-62.
(3) J. V. Smith et W. S. Mackenzie, *Curs. y Conf. Inst. « Lucas Mallada »*, fasc. 8, Madrid, 1961, p. 53-64.
(4) W. S. Mackenzie, *Min. Mag.*, 30, 1954, p. 354-366.
(5) J. Wyart et G. Sabatier, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 81, 1958, p. 223-226.
(6) F. Laves, *J. Geol.*, 60, n° 5, 1952, p. 436-450.
(7) V. Marmo, *Bull. Com. Géol. Finlande*, n° 201, 1962, p. 1-72.
(8) K. Heier, *Curs. y Conf. Inst. « Lucas Mallada »*, fasc. 8, Madrid, 1961, p. 131-136.

(*Laboratoire de Pétrographie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Essais sur les propriétés géochimiques de la silice.* Note (*) de M. **Jacques Wannesson**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A la suite d'observations géologiques, des expériences soulignent le rôle des ions dans les phénomènes de mise en solution de la silice.

L'étude des phénomènes de corrosion et de nourrissage observés en lames minces sur des grès cambro-ordoviciens en provenance de diverses régions du Sahara, n'a pu être interprétée de façon satisfaisante au moyen des propriétés géochimiques de la silice communément admises.

C'est ainsi que dans tous les cas étudiés (300 environ), les phénomènes de corrosion sont associés à la présence de substances ou de minéraux étrangers à la silice (exemple : calcite, anhydrite, oxydes de fer, matière organique sulfurée), tandis que les phénomènes de nourrissage sont liés à la pureté en silice du milieu. A la suite de certains auteurs ([1]), l'intervention de certaines substances dans un sens favorable à la mise en solution de silice semble ici confirmée et cette question a été reprise d'une façon plus systématique.

Il a tout d'abord été procédé à la mesure de la teneur en silice d'eaux de gisements pétroliers. Ces eaux sont en effet les témoins d'un milieu profond correspondant aux conditions physicochimiques de la diagenèse. Cependant les résultats d'analyse sont entachés d'un certain pourcentage d'erreur provenant du vieillissement et du refroidissement de ces eaux avant qu'elles puissent être analysées. La silice présente dans ces eaux a été dosée par la méthode colorimétrique du complexe silico-molybdique jaune, corrigée d'un facteur de salinité ([2]) calculé expérimentalement par recomposition saline artificielle de chaque eau. Les résultats obtenus par dosage de ces eaux précisent deux points :

1. La teneur en silice de ces eaux (11 à 50 mg $SiO_2$/l) est très inférieure à l'équilibre de solubilité de la silice amorphe (120-140 mg/l à 20°C), mais est très supérieure à l'équilibre de solubilité du quartz à même température (10 mg/l). Ces eaux peuvent donc soit dissoudre de la silice amorphe, soit déposer du quartz suivant les conditions physicochimiques du milieu.

2. La teneur en silice des eaux en provenance de réservoirs calcaires est au moins aussi élevée que celle des eaux en provenance de réservoirs siliceux, ce qui souligne le rôle de certains éléments étrangers (les ions $Ca^{++}$ en l'espèce) dans la mise en solution de la silice.

L'étude d'attaques comparées d'argiles et de sables, destinée à mettre en lumière l'intervention possible de ces constituants dans les néogenèses quartzeuses, a ensuite été entreprise. Ces attaques ont été réalisées dans des tubes en pyrex scellés (110°C pendant 40 jours) et les résultats ont été corrigés de la quantité de silice provenant de la dissolution du pyrex.

La quantité de silice mise en solution par attaque des sables (fraction 0,3-0,6 mm à majorité de grains émoussé-luisant) est de 200 mg/l environ, soit 0,55 ‰ du poids de sable attaqué (15 g de sable dans 40 ml d'eau distillée), que ce soit à l'eau distillée pure ou en présence des corps associés aux grès corrodés, soit $CaCO_3$, $CaSO_4$, $FeCl_3$ et $(NH_4)_2S$. Il semble qu'on atteigne là la solubilité maximale du sable dans ces conditions, ce qui représente une corrosion moyenne sur les grains de 400 Å, absolument invisible à la loupe binoculaire (G × 100).

L'attaque d'argiles dans les mêmes conditions (110°C pendant 40 jours) avec 1 g d'argile dans 40 ml d'eau distillée et avec les mêmes réactifs [$CaSO_4$, $CaCO_3$, $FeCl_3$, $(NH_4)_2S$] donne en pourcentage pondéral des quantités de silice environ dix fois supérieures à celles données par les sables (de 180 à 475 mg $SiO_2$/l). Le résultat le plus important est l'existence d'une double corrélation entre la quantité de silice mise en solution et la nature structurale de l'argile attaquée d'une part et la nature du réactif utilisé d'autre part. Ainsi la quantité de silice mise en solution croît de la kaolinite à la montmorillonite et à l'illite, et, en fonction du réactif, du sulfate de calcium au chlorure ferrique en présence duquel se produit une dissolution maximale.

La structure des argiles aux rayons X ne change pas au cours de cette attaque. Il s'agit peut-être là d'une dissolution partielle de l'argile dans l'eau, car la quantité de silice mise en solution dépasse de beaucoup la silice colloïdale mise en solution par attaque à $Na_2CO_3$ dilué ([3]) (rapport 10 à 1 environ). Pour en être certain, il convient de doser d'autres constituants des argiles, l'alumine par exemple.

Dans les expériences précédentes, il apparaît que des solutions de pH acides (2 environ) contiennent des quantités de silice bien supérieures à celles des solutions alcalines (pH 10 en présence de sulfure alcalin). Ce fait va à l'encontre du fait, admis par la plupart des auteurs ([4]), que la solubilité de la silice est fonction du seul pH.

Pour préciser ce point, des essais de dissolution de silice amorphe ont été réalisés en mettant en contact (110°C pendant 40 jours) des solutions de divers sels couvrant une gamme de pH de 1,5 à 10 avec 1 g de silice amorphe et pulvérisée (les dosages sont effectués avec correction de salinité).

De ces essais, il ressort que la solubilité de la silice est bien plus fonction de la présence de tel ion particulier qu'à l'action du pH. Ainsi, à pH 2, la silice est moitié moins soluble en présence de $AlCl_3$ qu'en présence de $FeCl_3$. Le rôle du fer en tant que « solubiliseur » de silice semble être le fait marquant de ces expériences.

Ce rôle du fer a également été mis en évidence par une expérience mettant en œuvre de fortes pressions et températures pour accélérer les réactions. Du sable utilisé pour les expériences précédentes, mis en contact pendant 15 jours avec une solution diluée de $FeCl_3$ à 170°C sous 500 kg

de pression grain sur grain et 30 kg/cm² de pression hydrostatique, a présenté, après réaction, des grains portant des golfes de corrosion pouvant atteindre 30 μ de profondeur. Cette corrosion qui est bien connue à l'état naturel dans les grès ferrugineux, en particulier dans l'Alios, semble bien prouver le rôle du fer ferrique dans la mise en solution de la silice (5).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) H. ALIMEN et G. DEICHA, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 8, 1958, p. 77-90.
(2) I. IWAKASI et T. TARUTANI, *Bul. Chem. Soc. Japan*, 32, 1959, p. 32-36; O. A. KENYON et H. A. BEWICK, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 145.
(3) F. DIENERT et F. WANDENBULCKE, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 1478.
(4) G. B. ALEXANDER, W. M. HESTON et H. K. ILER, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 453-455; K. B. KRAUSHOPF, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 10, n° 1, 1956, p. 1-26; G. OKAMOTO, T. OKURA et K. GOTO, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 12, 1957, p. 123-132.
(5) J. WANNESSON, *Thèse 3e cycle Sédimentologie*, Paris, 1963.

*(Laboratoire de Sédimentologie,*
*Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)*

PALÉOBOTANIQUE. — *Structure de l'écorce interne des appendices des* Stigmaria *des Lycopodiales arborescentes du Paléozoïque.* Note (*) de M. **Yves Lemoigne**, transmise par M. Paul Corsin.

L'étude de lames minces des collections du Muséum de Manchester ([1]) a permis de préciser que la lacune observée dans les radicelles des *Stigmaria* était, sur le vivant, occupée par un aérenchyme de structure étoilée.

Les appendices des *Stigmaria*, plus communément désignés, dans la littérature des Paléobotanistes français, sous le nom de radicelles ([2]), ont une structure qui ne nous est que partiellement connue. En effet, nous ne connaissons pas tout de la structure de leur écorce interne. La zone moyenne de cette dernière apparaît toujours occupée par une lacune et certains auteurs ont cru pouvoir dire que cette lacune existait sur le vivant. Une telle affirmation pouvait paraître vraisemblable étant données : la généralité de sa présence dans les échantillons conservés en structure et, par ailleurs, la présence d'un « pont » parenchymateux reliant le faisceau vasculaire situé dans l'axe de l'organe, et, les tissus corticaux périphériques.

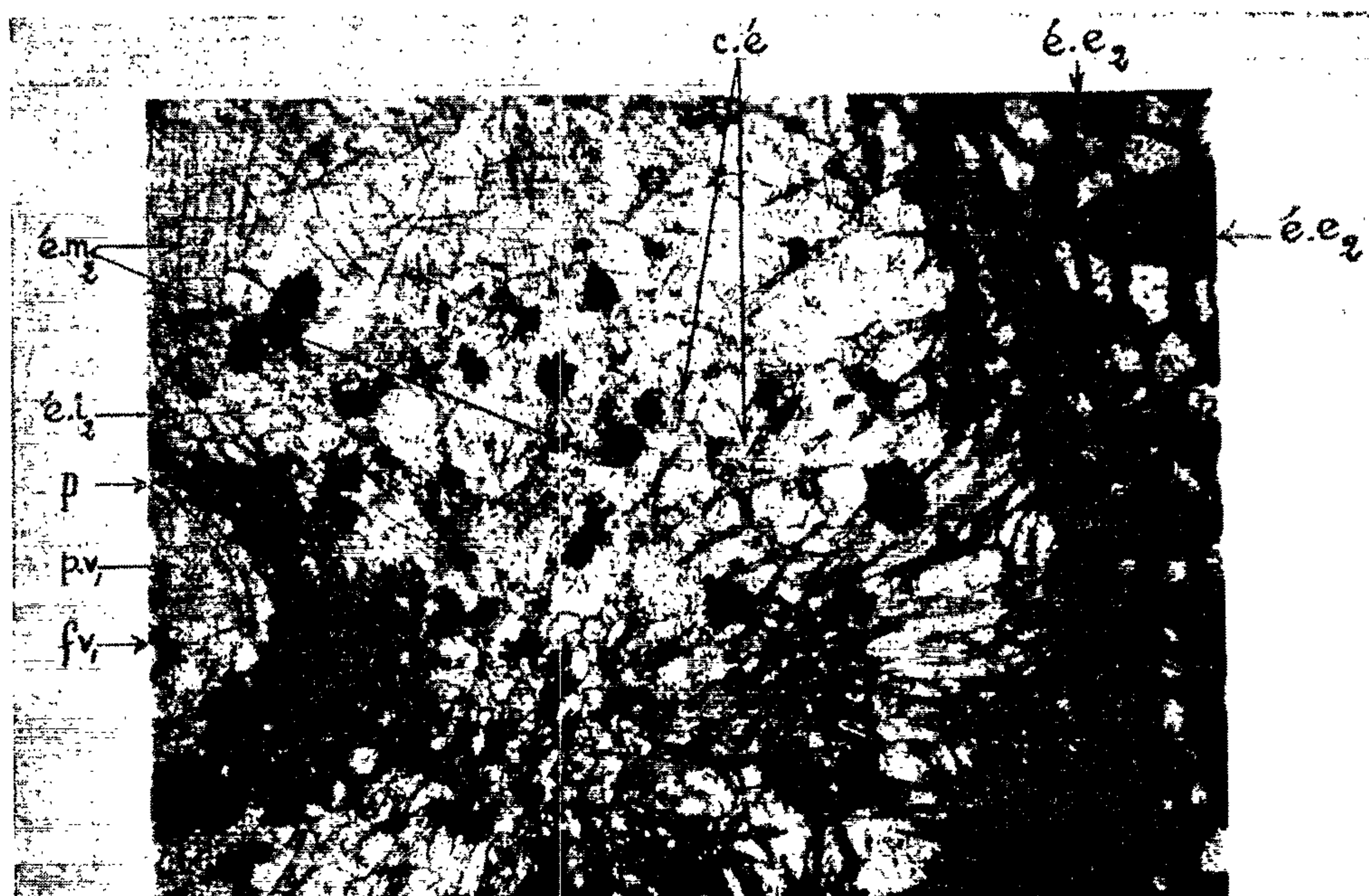



Fig. 1. — Coupe transversale dans l'écorce interne d'un appendice de *Stigmaria*. (G × 50.) (Lame n° R.331, coll. Mus. Manchester.)

f. v., faisceau vasculaire; p. v., parenchyme vasculaire; p, péricycle; é. $i_2$, zone interne de l'écorce interne; é. $m_2$, zone moyenne de l'écorce interne (cette zone est, dans les parties basale et moyenne de l'appendice, constituée par un aérenchyme à cellules étoilées); c. é., cellules étoilées de la zone moyenne de l'écorce interne; é. $e_2$, zone externe de l'écorce interne.

Dans quelques cas un tissu de structure « enchevêtrée » avait été reconnu oblitérant la lacune et interprété comme un tissu de nature fungique, ce qui revenait à admettre, dans ces cas, l'existence de mycorhizes endotrophes.

A la suite de nos études de différentes lames minces des collections du Muséum d'Histoire naturelle de Manchester :

1° nous sommes amenés à émettre des réserves sur l'interprétation qui considère le tissu de structure enchevêtrée comme un tissu de nature fungique; celui-ci correspondrait, en fait, au tissu même de la zone moyenne de l'écorce interne de l'appendice et en cours de différenciation;

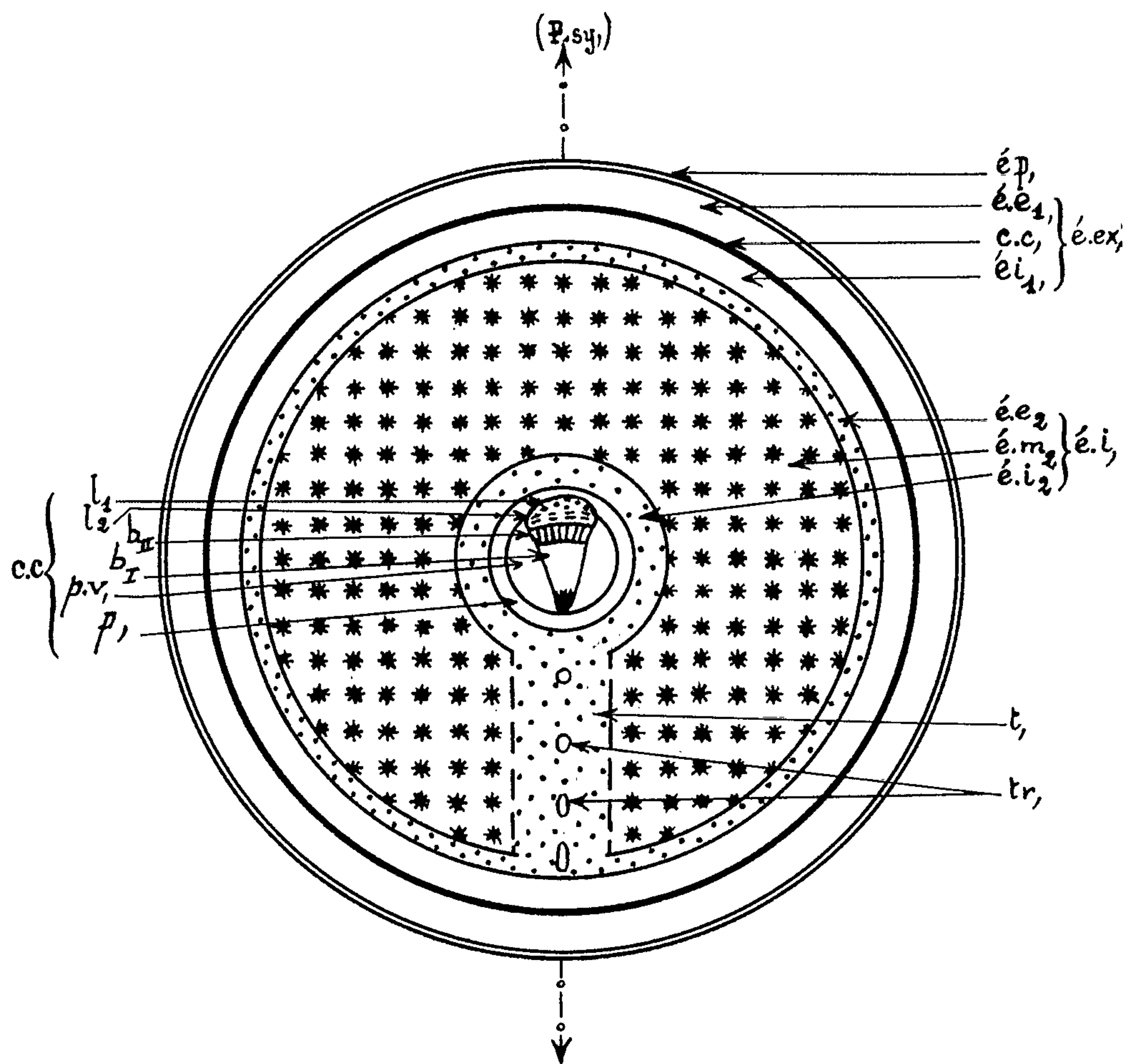



Fig. 2. — Diagramme d'un appendice de *Stigmaria*.

c. c., cylindre central; é. i., écorce interne; p, péricycle; é. $e_2$, zone externe de l'écorce interne; p. v., parenchyme vasculaire; é. $m_2$, zone moyenne de l'écorce interne; $b_I$, bois de première formation; é. $i_2$, zone interne de l'écorce interne; $b_{II}$, bois de deuxième formation; $l_2$, liber de deuxième formation; t, trabécule parenchymateux; $l_1$, liber de première formation, tr, fins trachéides; P. sy, plan de symétrie bilatérale de l'organe; é. ex, écorce externe; ép, épiderme; é. $e_1$, zone externe de l'écorce externe; c. c., couche de cellules à parois épaisses; é. $i_1$, zone interne de l'écorce externe.

2° nous avons eu la bonne fortune d'observer dans plusieurs préparations et plus particulièrement dans la lame n° R 331 (*fig.* 1) des sections dans des parties basales d'appendices. Celles-ci montrent dans la « lacune » un certain nombre de cellules remarquables par leur contour étoilé et qui sont les restes conservés du tissu de la zone moyenne de l'écorce interne. Dans une lame épaisse mais suffisamment claire (lame n° R 368) ces cellules étoilées présentent plusieurs « bras » tantôt étalés dans un même plan tantôt orientés dans des directions différentes de l'espace.

Ayant observé les différents tissus dans leur nature et dans leurs rapports, il apparaît que la lacune observée dans les coupes des appendices des *Stigmaria* est le résultat d'actions destructives relevant de la fossilisation. Sur le vivant la zone moyenne, relativement puissante de l'écorce interne était — du moins dans la région basale renflée des appendices — occupée par un parenchyme étoilé, ayant valeur d'aérenchyme, et tout à fait semblable au parenchyme étoilé constituant la moelle des joncs (chez *Juncus effusus* L.; par exemple).

Cet aérenchyme était en continuité avec celui de la zone homologue du stigmaria et de la tige.

On conçoit aisément qu'un tissu aussi fragile ait été très rapidement détruit lors de la fossilisation.

*En conclusion* de nos observations nous donnons ci-après le schéma d'une coupe transversale dans la région basale, et vraisemblablement aussi dans la région moyenne, de l'appendice des *Stigmaria* de Lycopodiales arborescentes du Paléozoïque. Ce diagramme met en valeur la nature, la disposition et l'importance relative des différents tissus.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) Nous avons pu étudier ces Collections au Muséum de Manchester.

(2) L'appellation d'*appendice* (*appendage* pour les auteurs anglais) est préférable à celle de *radicelle*.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Laboratoire de Paléobotanique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'une faune de Chitinozoaires d'âge dévonien au Treh (région du Markstein, Vosges méridionales).* Note (*) de Mlle **Jeanne Doubinger** et M. **Michel Ruhland**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude palynologique d'une série d'échantillons de schistes du Treh a permis d'isoler une faune de Chitinozoaires assez bien conservée.

Ces microorganismes se rencontrent uniquement dans les faciès rouges de la série schisteuse qui accompagne la « klippe » du Treh [1]. Les échantillons fossilifères proviennent de l'affleurement en bordure du chemin d'accès au chalet du ski-club de Treh.

Une vingtaine de formes de Chitinozoaires, dont certaines sont assez fréquentes, ont pu être rapprochées d'espèces déjà décrites. Elles figurent dans le tableau ci-dessous qui comporte une indication de leurs fréquences respectives au Treh et de leur concordance stratigraphique d'après les principaux gisements inventoriés actuellement.

Tableau présentant les espèces identifiées au Treh.

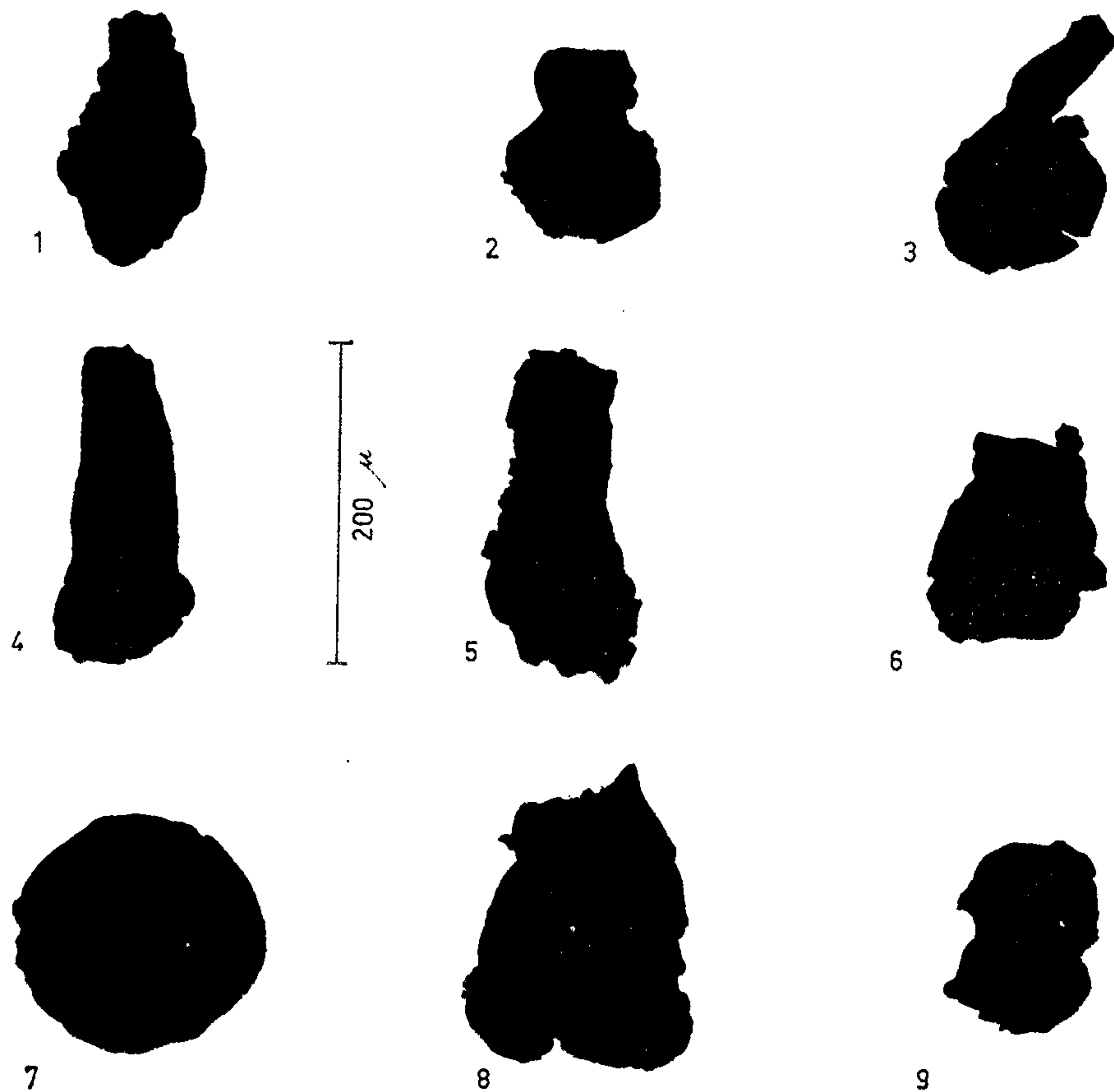
| CHITINOZOAIRES DU TREH | | GISEMENTS DE REFERENCE | | | | | REPARTITION STRATIGRAPHIQUE | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Espèces identifiées | Fréquence | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Silurien | Dévonien inf | Dévonien moy | Dévonien sup |
| Ancyrochitina tomentosa Taug. et de Jekh. | ××× | | | + | | | — | — | — | — |
| Angochitina dimorpha Taug. et de Jekh. | ××× | | | + | | | | — | — | — |
| Angochitina globosa Coll. et Scott | × | | | | + | | | | — | |
| Angochitina cf. mourai. Lange | × | | | | + | + | | | — | |
| Angochitina pusilla Coll. et Schw. | × | | | | + | | | | — | |
| Conochitina lagenomorpha Eis. | ××× | + | + | + | | | — | — | — | |
| Conochitina cf. reflexa Taug. et de Jekh. | ×× | | | + | | | | | | — |
| Cyathochitina campanulaeformis Eis. | × | + | + | | | | — | | | |
| Cyathoch. infundibuliformis Taug. et de Jekh. | ×× | | | + | | | | — | — | — |
| Cyathochitina obtusa Taug. et de Jekh. | × | | | + | | | — | — | | |
| Desmochitina bohemica Eis. | × | | + | + | | | — | — | — | |
| Desmochitina bursa Taug. et de Jekh. | ××× | | | + | | | | — | — | |
| D. cingulata Eis. var. serrata Taug. et de Jekh. | × | + | + | + | | | — | — | — | |
| Desmochitina cf. elegans Taug. et de Jekh. | × | | | + | | | — | — | | |
| Desmochitina lens Taug. | ×× | + | | | | | — | | | |
| Desmochitina sp. Coll. et Schw. | ××× | | | | + | | | — | | |
| Lagenochitina sacculus Coll. et Schw. | ×× | | | | + | | | — | | |
| Lagenochitina sp. (aff. inflata Ben. et Taug) | × | | | + | | | — | — | — | |
| Sphaerochitina acanthifera Eis. | ××× | | + | + | | | — | — | | |
| Sphaerochitina nodulosa Coll. et Scott. | ×× | | | + | + | | | — | — | — |
| Sphaerochitina pistilliformis Eis. | ××× | | + | + | | | — | — | — | — |
| Cf. Urochitina globosa Taug. et de Jekh. | × | | | + | | | | — | — | |
| Leiosphera sp | ×× | + | + | + | + | | — | — | — | |

Concordance stratigraphique établie d'après les gisements de référence :

1. Silurien d'Aquitaine [2], de Bretagne [3], de la montagne Noire [4].
2. Silurien de la Baltique, de Bohême, du massif schisteux rhénan [5].
3. Siluro-Dévonien du Sahara [[6], [7]].
4. Dévonien d'Amérique du Nord [8].
5. Dévonien du Brésil [9].

Le développement des genres *Angochitina*, *Desmochitina*, *Sphærochitina* et l'absence des formes siluriennes du genre *Rhabdochitina* [prédominant dans les schistes de Steige ([10])] permet de rapporter cet ensemble au Dévonien.

Bien que l'inventaire des gîtes fossilifères à Chitinozoaires dans les Vosges ne soit qu'à ses débuts, on constate que l'extension de la faune dévonienne n'est pas limitée aux Vosges méridionales. En effet, une faune analogue à celle du Treh a été rencontrée dans certains niveaux schisteux du Nord du massif de la Bruche (région de Raon-sur-Plaine). On remarque également que ces microorganismes ont été trouvés jusqu'à présent de préférence dans les faciès rouges.




Silhouettes opaques de quelques Chitinozoaires.

1. *Sphærochitina acanthifera* Eis.; 2. *Lagenochitina* cf. *mourai* Lange; 3. *Sphærochitina pistilliformis* Eis.; 4-5. *Angochitina dimorpha* Taug. et de Jekh.; 6. *Sphærochitina nodulosa* Taug. et de Jekh.; 7. *Leiosphæra* sp.; 8. *Lagenochitina sacculus* Coll. et Schw.; 9. *Desmochitina* sp. Coll. et Schw.

*Conclusion.* — Le petit nombre de gisements connus et leur grande dispersion à la surface du globe n'autorisent pas encore des corrélations stratigraphiques d'une précision rigoureuse. Les caractères déjà soulignés,

ainsi que la lecture du tableau, nous permettent toutefois d'allouer à la faune de Chitinozoaires du Treh un âge dévonien et plus précisément Dévonien inférieur à moyen.

Cette attribution au Dévonien des schistes rouges du Treh pose alors le problème de l'existence du Dévonien dans le massif des Ballons, ensemble rapporté jusqu'à présent, dans sa totalité, au Viséen. D'autre part, cette découverte permettra de préciser la position des roches exotiques des « klippes » dans les séries viséennes voisines.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. JUNG, *Mém. Serv. Carte géol. A.-L.*, n° 2, 1927, p. 325-330.

(2) PH. TAUGOURDEAU, *Rev. Micropal.*, 4e année, n° 3, 1961, p. 135-154.

(3) J. DEUNFF, *Bull. Soc. Minér. Bretagne*, nouv. série, fasc. 2, 1958, p. 1-41.

(4) G. DEFLANDRE, *Ann. Paléont.*, 31, 1944-1945, p. 41-75.

(5) A. EISENACK, *Pal. Z.*, 13, 1931, p. 174-218 et 16, 1934, p. 52-76; *Senk. Leth.*, 21, 1939, p. 135-152.

(6) PH. TAUGOURDEAU et B. DE JEKHOWSKY, *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 15, n° 9, 1960, p. 1199-1260.

(7) A. BENOIT et PH. TAUGOURDEAU, *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 16, n° 12, 1961, p. 1403-1422.

(8) D. L. DUNN, *J. Pal.*, 33, n° 6, 1959, p. 1001-1017.

(9) F. W. LANGE, *Dusenia*, 3, 1952, p. 373-386 (Curitiba, Parana).

(10) J. DOUBINGER et J. P. VON ELLER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 469.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BOTANIQUE. — *Sur les caféiers sauvages des îles Mascareignes.*
Note (*) de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Roger Heim.

Depuis 130 ans, aucune espèce nouvelle de *Coffea* n'avait été signalée dans les îles Mascareignes. Une enquête conduite sur le terrain par la méthode de l'échantillonnage a permis de réunir une collection des diverses formes du *C. mauritiana* et de conclure à l'existence sous ce nom de plusieurs belles espèces. Les rapports taxonomiques ainsi que l'endémisme des espèces ont été définis sur des bases nouvelles.

Pour Auguste Chevalier (1947), les deux espèces spontanées dans l'archipel des Mascareignes se répartissaient en séries bien distinctes (I et VII) selon le schème suivant :

I. *Mauritianæ* A. Chev. : *C. mauritiana* Lamk. (Maurice, Réunion); *C. humblotiana* Baill. (Comores); *C. nossikumbaensis* A. Chev. (île Nossi-Kumba).

VII. *Macrocarpæ* A. Chev. : *C. macrocarpa* A. Rich. (Maurice et, avec quelque réserve, Réunion).

C'était la reconnaissance d'une hétérogénéité assez singulière sur les plans phylogénétique et géographique.

Les recherches que depuis deux ans j'ai poursuivies au laboratoire et sur le terrain (lors d'un voyage à l'île Maurice et à la Réunion en juin 1962) m'ont amené à une conception bien différente, que je ne présente pas aujourd'hui comme définitive mais comme devant amorcer un renouvellement fondamental de nos connaissances. Elle repose sur l'ensemble de considérations suivantes :

— L'analyse morphologique ne révèle pas de différences notables entre les espèces *nossikoumbaensis* et *mauritiana* (celle-ci, décrite en 1783, a pu être introduite à Nossi-Kumba où elle a été récoltée par Pervillé en 1841). Vers 1775, les habitants de Bourbon (Réunion) commencèrent à s'intéresser beaucoup à leur caféier sauvage. Des fragments en furent apportés en France.

— Certaines différences éloignent l'un de l'autre le *mauritiana* et le *humblotiana* (décrit en 1885) : il ne me paraît pas que l'espèce des Comores puisse être admise de pair avec le *mauritiana* dans une même série.

— Le *macrocarpa* (décrit en 1834) doit être considéré comme strictement endémique à Maurice : le spécimen déterminé comme *macrocarpa* par Chevalier, et provenant de la Réunion, n'est pas un *Coffea*.

Je suis maintenant convaincu, c'est l'un des résultats les plus intéressants de mon voyage à Maurice et à la Réunion, qu'il existe trois espèces confondues en une seule sous le nom de *mauritiana*. A mes yeux, l'espèce de Maurice que je propose de nommer *Coffea campaniensis* ([1]) se distingue du *mauritiana* de la Réunion, et par ses mœurs, et par son aspect, et par

un ensemble de petits caractères. Rien de bien tranché pour chaque caractère pris à part, mais la coupure semble nette au niveau des ensembles. D'après l'enquête approfondie que j'ai faite à la Réunion, grâce à la précieuse collaboration du Service des Eaux et Forêts, et qui a porté sur la plupart des stations du *mauritiana*, il se révèle qu'un extrême polymorphisme touche cette espèce et qu'elle compte un certain nombre de races, mais en aucun cas on ne saurait confondre ces formes avec le *campaniensis*.

Par sa robustesse, par la forme et la texture de ses feuilles, par la forme de ses fleurs et de ses fruits, le *campaniensis* est certainement plus proche du *macrocarpa sensu lato* que ne l'est le *mauritiana* : problème qu'il faudra étudier. J'ai observé à Maurice, dans le « scrub » de Pétrin, en mélange avec de nombreux pieds de *macrocarpa*, un exemplaire de *campaniensis* (récolté dès 1957 par le Docteur Vaughan) remarquable par son port massif, ses organes beaucoup plus forts et plus grands ([2]) : cette amplification des caractères (s'il ne s'agit pas d'hybridation) fait bien saisir ce qui rapproche le *campaniensis* du *macrocarpa* et l'éloigne du *mauritiana* : port érigé, rameaux grossiers, feuilles très coriaces, nervure médiane puissante, pétiole peu distinct avec limbe decurrent, fruits oblongs à ombilic large mais généralement non obovales, pédicelle très trapu. Il n'est pas impossible, cependant, que le *mauritiana* existe à Maurice : il y a dans l'Herbarium de Réduit un spécimen stérile (Vaughan, n° 3 145, 1952), récolté sur un petit arbuste de la montagne Cocotte qui évoque quelque peu certaine forme à grandes feuilles du *mauritiana*.

— En dehors du *macrocarpa sensu lato* et du *campaniensis* deux autres *Coffea* endémiques vivent à Maurice, que je rapporte à la série des *Mauritianæ* : je les ai nommés *C. bernardiniana* et *C. vaughanii* ([3]). Ces deux belles espèces habitent de nos jours des localités assez éloignées l'une de l'autre mais qui étaient encore reliées par la forêt à la fin du XIX^e^ siècle. Un spécimen du *vaughanii* récolté très anciennement aux « Trois Ilots » et conservé au Muséum, classé par Chevalier comme une forme de *mauritiana*, atteste que ces espèces avaient des habitats voisins. Le *bernardiniana* étroitement apparenté au *macrocarpa* s'en distingue par ses feuilles à texture non coriace garnies de domaties, à nervures et réticulum fins, à pétiole distinct, à limbe à peine décurrent, par ses rameaux et ses fruits fins, et aussi vraisemblablement par son mode de vie. Le *vaughanii* si typique par ses petites feuilles sans domaties, à pétiole rose, représente un parent plus éloigné; cette espèce qu'on pouvait considérer comme éteinte a été redécouverte tout récemment à C. L. Cabinet (montagne des Trois Mamelles).

En ce qui concerne la caryologie, je suis en mesure d'établir que, d'après des comptages faits sur pointements radiculaires de *macrocarpa sensu lato* graines provenant de la (Réserve Périer) et du *mauritiana* de la Réunion,

$2n = 22$ (J. F. Leroy et A. Plu, 1962) ce qui est le nombre de chromasomes normal dans le genre *Coffea*.

La reconnaissance de trois espèces nouvelles endémiques à l'île Maurice, dont deux confondues jusqu'à présent avec le *mauritiana*, est le fait majeur que je voulais rapporter ici; il reste à entreprendre l'étude approfondie, descriptive et expérimentale, de ces espèces, en liaison avec celle des formes intermédiaires (qui semblent bien constituer un *cline*).

*En conclusion*, je propose de classer ainsi les espèces des Mascareignes et des Comores :

Série *Mauritianæ* A. Chev. :

— Réunion : *C. mauritiana* Lamk. (plusieurs races) (aussi à Nossi-Kumba : spontané ? introduit ?);

— Maurice : *C. campaniensis* J. F. Ler.; *C. macrocarpa* A. Rich. *sensu lato*; *C. bernardiniana* J. F. Ler.; *C. vaughanii* J. F. Ler.

Série *Humblotianæ* J. F. Ler. :

Grande-Comore : *C. humblotiana* Baill.

Il est urgent de tenter de sauver ces espèces en voie d'extinction rapide, notamment *C. campaniensis*, *C. bernardiniana*, *C. vaughanti*, en les protégeant dans la nature et en les cultiveant dans des jardins-conservatoires.

(*) Séance du 11 mars 1963.
(1) J. F. Leroy, *J. Agr. Trop.*, nos 11-12, 1962.
(2) Cette forme sera décrite ultérieurement.
(3) J. F. Leroy, *J. Agr. Trop.*, nos 11-12, 1962.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude caryologique des différentes sous-espèces du* Plantago atrata *Hoppe.* Note (*) de M[lle] **Delphine Cartier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les quatre sous-espèces du *P. atrata* possèdent des caryotypes différents, tant par le degré de polyploïdie que par le nombre et la forme des chromosomes satellifères. Les sous-espèces *saxatilis* et *spadicea* sont tétraploïdes (nature allopolyploïde probable) et la sous-espèce *fuscescens* hexaploïde.

Les espèces de la section *Oreades* Decne sont des orophytes des chaînes pyrénéo-alpines, mais si le *P. monosperma* Poir. est uniquement localisé dans les Pyrénées et le *P. nivalis* Boiss. dans la Sierra Nevada, le *P. atrata* Hoppe se rencontre de la Sierra d'Aragon à la Perse.

La vaste aire de distribution du *P. atrata* laisse supposer que cette espèce est tout indiquée pour des recherches de taxinomie expérimentale. Ce sont les premiers résultats caryologiques obtenus pour chacune de ses quatre sous-espèces que nous rapportons ici.

Nos observations ont été effectuées sur des coupes de méristèmes radiculaires fixés au liquide de Navashine et colorés par la méthode de Feulgen. Les échantillons ont été déterminés à l'aide de la monographie de R. Pilger (1).

1. *Subspec.* atrata *Pilger.* — E. Heitz (2), D. Mc Cullagh (3), K. Larsen (4) signalent que cette sous-espèce est diploïde ($2n = 12$). Plus récemment, dans les monts Tatra, D. Czapska (5) découvre des échantillons tétraploïdes pouvant posséder un chromosome accessoire ($2n = 25$).

Nos échantillons provenant de pelouses du Vercors sont diploïdes et leurs idiogrammes conformes à celui proposé par Mc Cullagh pour cette sous-espèce. Parmi les douze chromosomes, deux sont satellifères (*fig.* 1).

2. *Subspec.* saxatilis (*Marsch. Bieb.*) *Pilger.* — Les individus observés par Heitz (2) et Mc Cullagh (3) étaient diploïdes ($2n = 12$) et possédaient un idiogramme identique à celui de la sous-espèce précédente.

Les échantillons que nous avons étudiés provenaient du Jardin Botanique de Léningrad mais, malheureusement, nous n'avons pas encore obtenu de précisions quant à la localisation de la population naturelle qui a fourni les semences d'origine. Ils se sont révélés être tétraploïdes ($2n = 24$). La sous-espèce *saxatilis* est donc, comme la sous-espèce *atrata* susceptible de comporter des formes tétraploïdes.

Il a été observé deux couples de chromosomes satellifères; l'un d'eux est identique à celui de la sous-espèce *atrata* (environ 4,2 μ de longueur,

Explication des figures.

Les plaques métaphasiques présentées sont respectivement relatives aux sous-espèces *atrata* (*fig.* 1), *saxatilis* (*fig.* 2), *spadicea* (*fig.* 3 et 3 *bis*) et *fuscescens* (*fig.* 4). Dans ce dernier cas, le 36e chromosome n'était pas dans le plan de la photographie.

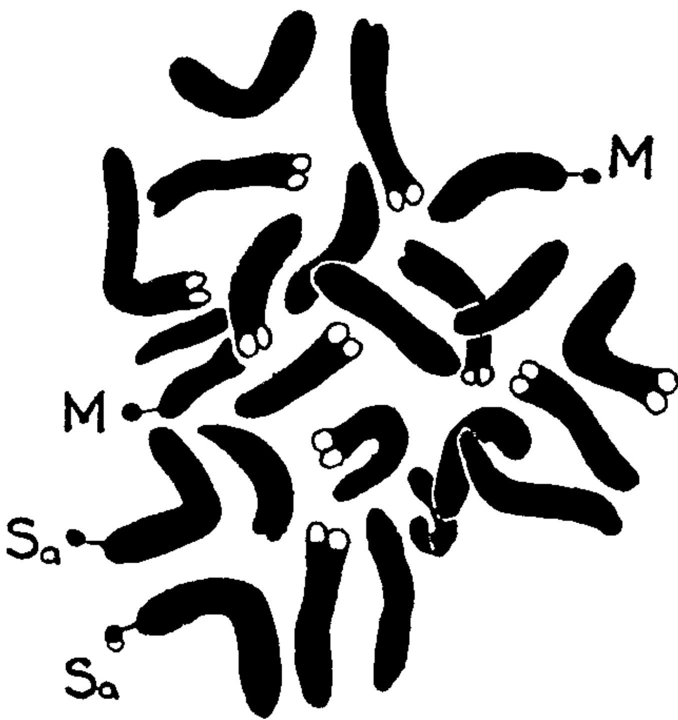




10 μ

1



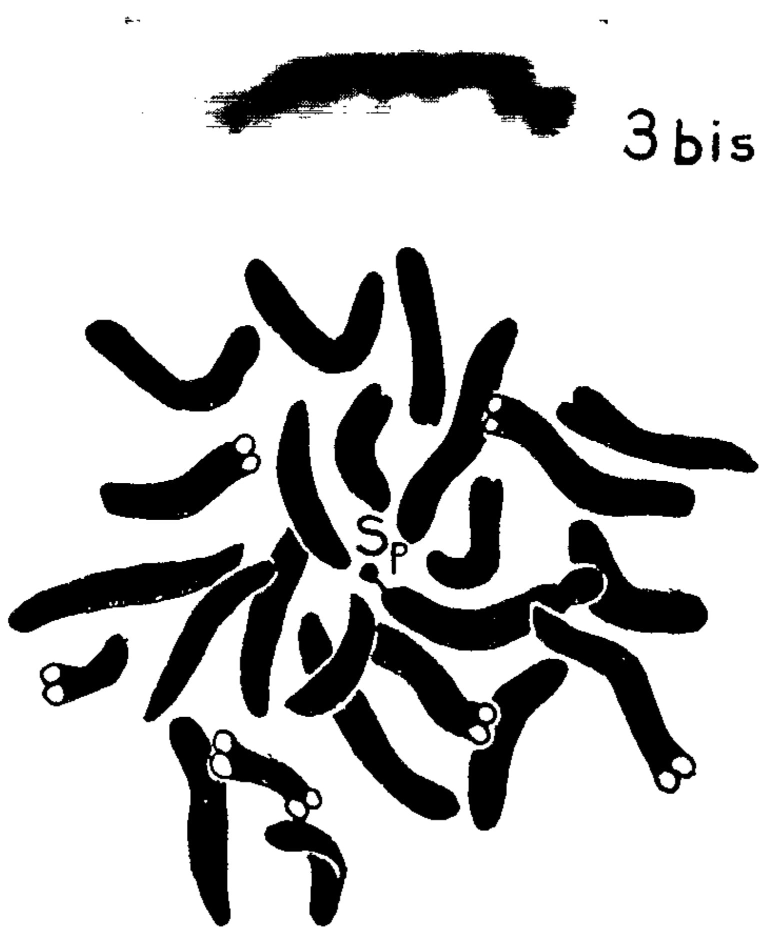




10 μ

2



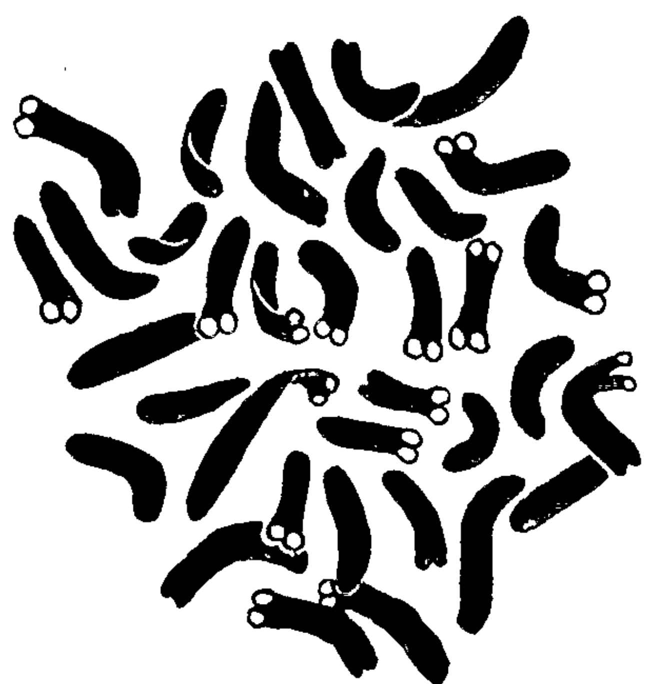

10μ




3



10μ



4

*fig.* 2, M), l'autre est constitué de chromosomes plus longs en forme de V (environ 7 μ de longueur, *fig.* 2, Sa).

L'existence de deux couples de chromosomes satellifères différents laisse supposer que la forme tétraploïde considérée comporte deux types de génomes et doit être allopolyploïde.

3. *Subspec.* spadicea (*Wallr.*) *Pilger.* — Cette sous-espèce n'a jamais été étudiée au point de vue caryologique.

C'est la variété *angustifolia* (Boissier) Pilger (= *P. montana Lam.* β *caucasica* Decne) qui a retenu notre attention. Les individus étudiés ont été récoltés dans des pelouses à 2 600 m d'altitude sur les pentes du mont Aragaz (région d'Asparan en Arménie).

Cette forme est tétraploïde ($2n = 24$) et possède au moins deux couples de chromosomes satellifères de types différents. Deux chromosomes sont identiques à celui en forme de V rencontré chez la sous-espèce *saxatilis*. Les deux autres ne figurent dans aucune des garnitures chromosomiques des sous-espèces *atrata* et *saxatilis* (*fig.* 3, Sp). Ce chromosome satellifère Sp ressemble à celui de la sous-espèce *atrata*, mais il est plus long (5,7 μ de longueur environ) et possède une constriction subterminale bien nette (*fig.* 3 *bis*). Comme précédemment, nous sommes donc probablement en présence d'une forme allopolyploïde.

4. *Subspec.* fuscescens (*Jordan*) *Pilger.* — Les travaux antérieurs fournissent des renseignements divergents et assez surprenants. Mc Cullagh [3] considère le *P. fuscescens* Jord. comme étant tétraploïde ($2n = 24$) et s'étonne que son idiogramme ne soit pas comparable à ceux des *P. montana* Lam. (= ssp. *atrata* Pilger), *P. saxatilis* Bieb. [= ssp. *saxatilis* (Marsch. Bieb.) Pilger], *P. nivalis* Boiss. En fait, on peut se demander si cet auteur était bien en possession d'échantillons de *P. fuscescens* Jord. [= ssp. *fuscescens* (Jordan) Pilger].

Chez des individus provenant de graines reçues du Collège Armstrong (Angleterre), F. Resende [6] hésitant quant à la détermination exacte de ses échantillons, n'ose pas affirmer que le *P. fuscescens* est une forme hexaploïde bien qu'il ait compté trente six chromosomes dans les plaques étudiées. Il était donc intéressant de reprendre la détermination de ce nombre chromosomique.

Notre matériel d'étude a été récolté dans une pelouse du Queyras au Sud-Est d'Echalp (1 700 m). Il est hexaploïde ($2n = 36$, *fig.* 4). En l'état actuel de nos connaissances il n'est pas possible de donner un idiogramme complet de la sous-espèce. La présence de chromosomes satellifères ne fait aucun doute mais leur nombre et leur forme restent à préciser.

5. *Degré de polyploïdie et nombre de génomes.* — Le nombre de nucléoles de chaque noyau est souvent considéré comme un critère pouvant indiquer le degré de polyploïdie des individus : dans chaque génome un chromosome porterait l'organisateur nucléolaire. Mais plusieurs auteurs ne reconnaissent

pas de relation directe entre le nombre de nucléoles et le degré de polyploïdie ([7]).

Chez les échantillons étudiés, nous avons trouvé des noyaux ayant des nucléoles en nombre supérieur à celui des génomes. Par exemple, les noyaux interphasiques de la sous-espèce *spadicea* (quatre génomes) contenaient jusqu'à sept nucléoles, ceux de la sous-espèce *saxatilis* (quatre génomes) jusqu'à six nucléoles. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par G. N. Pathak dans le genre *Aegilops* ([8]). Le nombre de nucléoles serait plutôt en relation avec le nombre de chromosomes à satellite et celui des chromosomes à constriction secondaire, les uns et les autres pouvant porter l'organisateur nucléolaire. Dans un seul génome des sous-espèces de *P. atrata*, ces deux types de chromosomes existent et c'est sans doute pourquoi le nombre des nucléoles peut y être supérieur à celui des génomes.

Les quatre sous-espèces de *P. atrata*, que les auteurs antérieurs à Pilger considéraient comme autant d'espèces d'ailleurs difficiles à distinguer les unes des autres, possèdent des caryotypes différents, tant par le degré de polyploïdie que par le nombre et la forme des chromosomes satellifères. La diversité de ces derniers laisse supposer que l'on est en présence d'une allopolyploïdie. La question se pose de savoir, d'une part quelles sont les relations entre les quatre taxa considérés et, d'autre part, quelle est la nature exacte de leur polyploïdie. C'est à la solution de ce double problème que nous avons commencé à nous attacher.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. PILGER, *Plantaginaceæ* in A. ENGLER et L. DIELS, *D. Pflanzenreich*, 4, 1937.
(2) E. HEITZ, *Abhandl. Naturw. Hamburg*, 21, 1927, p. 48-57.
(3) D. MC CULLAGH, *Genetica*, 16, 1934, p. 1-44.
(4) K. LARSEN, *Saetryk af Botanisk Tidsskrift*, 50, n° 2, 1954, p. 163-174.
(5) D. CZAPSKA, *Acta societatis Botanicorum Poloniæ*, 28, n° 1, 1959, p. 129-142.
(6) F. RESENDE, *Planta*, 26, 1937, p. 757-807.
(7) S. L. TANDON and B. M. KAPOOR, *Curr. Science India*, 30, n° 12, 1961, p. 476-477.
(8) G. N. PATHAK, *Ann. Bot.*, 3, 1939, p. 43-76.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de la chitine dans les membranes de quelques Algues rouges : Céramiacées et Lomentariacées.* Note (*) de M. **Marcel Quillet** et Mlle **Marie-Louise Priou**, présentée par M. Roger Heim.

On a extrait par hydrolyse des membranes purifiées de *Bornetia secundiflora*, de *Griffithsia flosculosa*, de *Ceramium rubrum* et de *Lomentaria articulata* du chlorhydrate de glucosamine à l'état cristallisé. La chitine originelle était acétylée. Chez *Bornetia* et *Griffithsia*, elle constitue deux pellicules distinctes : la plus interne enveloppe chaque cellule, l'autre forme la gaine cuticulaire générale.

Nous avons signalé dans une Note précédente (1) que la gaine cuticulaire de la membrane de *Bornetia secundiflora* (J. Agardh) était formée de chitine acétylée. Il était souhaitable de confirmer cette observation, qui a quelque importance, par de nouvelles méthodes. Nous avons isolé cette fois la chitine de *Bornetia* et l'avons identifiée par ses produits d'hydrolyse obtenus à l'état cristallin. Cette technique appliquée à des Céramiacées voisines : *Griffithsia flosculosa* (Batt.), *Ceramium rubrum* (J. G. Agardh) et même à une Lomentariée : *Lomentaria articulata* (Lyngb.) nous a donné des résultats tout semblables. La présence de la chitine n'est donc probablement pas exceptionnelle dans le groupe des Floridées.

Nos récoltes ont été faites avec un soin particulier, au cours de l'été 1962, dans des stations repérées pour leur spéciale propreté par le Laboratoire maritime de Dinard. Il était important, en effet, d'obtenir un matériel parfaitement exempt non seulement de petits Crustacés mais aussi des Bryozoaires et de tout épiphyte pouvant apporter de la chitine. Le triage brin à brin était effectué, non seulement au départ, mais à chacune des multiples opérations de purification des membranes, qui en rendant celles-ci plus transparentes, opacifiaient au contraire les corpuscules qui avaient pu échapper encore.

La préparation des membranes exigeait une trentaine d'extractions successives : dans des alcools de titre décroissant, dans l'eau froide et chaude, dans des solutions étendues de HCl et de $HKCO_3$ : leur but était d'éliminer les lipides, les pigments, les sels, les glucides à petites molécules et surtout les mucilages abondants dont il faut totalement se débarrasser.

Dans un second temps, on éliminait la majeure partie du cytoplasme, à froid, par un ou plusieurs bains, d'une durée d'une vingtaine de minutes dans l'hypochlorite à 20 %. D'abondants et très efficaces lavages à l'eau pure entraînaient le contenu protidique littéralement expulsé des cellules. Parfois, une courte hydrolyse était nécessaire pour dissoudre les grains d'amidon floridéens les plus tenaces. Par précaution, on faisait encore subir un dernier traitement à la potasse étendue et chaude. Enfin un rinçage soigneux terminait cette purification.

Le matériel ainsi obtenu, desséché par l'alcool absolu et l'éther, ne représentait guère que 1 à 3 % du poids frais initial, mais cette longue préparation, faite avec des moyens relativement doux, laissait pratiquement inaltérée la structure membranaire. Après réhydratation, celle-ci apparaît sous le microscope avec ses lamelles cellulosiques et sa gaine cuticulaire en place. Les cellules sont entièrement vides.

Ces membranes sont alors broyées et mises en suspension dans 25 ml de HCl fumant étendu du 1/10$^{e}$ de son volume d'eau et le tout est porté à l'ébullition pendant quelques instants. La chitine seule est dissoute dans ces conditions; la cellulose gonflée reste fibreuse et se trouve, en grande partie, éliminée d'un coup par simple filtration sur un filtre en verre fritté.

On continue l'hydrolyse du sirop clair en le portant pendant 2 h environ à l'ébullition sous un réfrigérant à reflux très énergique muni d'une garde de potasse. La liqueur vire du jaune clair au brun rouge pendant que le glucose, issu de la petite quantité de cellulose entraînée, s'insolubilise en totalité sous la forme d'une résine furanique noirâtre.

L'hydrolysat filtré, débarrassé de l'acide chlorhydrique sous vide et repris par un peu d'eau, donne alors facilement par évaporation un mélange de beaux cristaux. Les uns, en lamelles transparentes, faiblement actives sur la lumière polarisée, sont du chlorhydrate de glucosamine tout semblable au témoin cristallisé auquel nous l'avons comparé; les autres, moins abondants, formés en aiguilles, sont des cristaux d'acétylglucosamine dont le radical acétyl a résisté dans l'hydrolyse. Tous ces cristaux sont très solubles dans l'eau. Leur séparation est difficile et pour les avoir à l'état pur il faudra sans doute une chromatographie sur colonne. Il a été vérifié que les uns et les autres réduisent la liqueur de Fehling et libèrent de l'ammoniaque par la potasse concentrée.

La chromatographie sur papier utilisant le butanol acétique comme phase mobile permet heureusement déjà de les séparer et de les caractériser avec certitude; elle permet aussi, ce qui est très précieux, de les distinguer absolument d'acides aminés avec lesquels on pourrait redouter de les confondre.

Les taches obtenues à partir de dissolutions de nos cristaux ont, en effet, une mobilité identique à celle des témoins purs de chlorhydrate de glucosamine ou d'acétylglucosamine ($R_f$ 0,13 et 0,26). Elles se colorent intensément et donnent le même violet que ces témoins (présence de $—NH_2$). En même temps elles réduisent le nitrate d'argent ammoniacal ou se laissent révéler par le phtalate d'aniline, comme le font les sucres ou nos témoins, mais non les acides aminés. Leur nature de *sucre aminé* ne peut donc faire de doute et, par suite, aussi l'existence d'une substance comparable à la chitine dans les membranes de nos Floridées. Le cliché donne un exemple d'un tel chromatogramme où le chlorhydrate de glucosamine est pratiquement seul représenté. Jamais on ne trouve de glucose.




*Griffithsia flosculosa.*
Gl, chlorhydrate de glucosamine obtenu de la membrane;
$T_2$, chlorhydrate de glucosamine témoin (Homard); $T_1$, glucose témoin.
*A gauche*, révélation par $AgNO_3$ ammoniacal; *à droite*, par la ninhydrine.

La présence de la chitine dans les membranes des espèces précédemment citées est encore attestée par la coloration violette améthyste que prend cette substance sous l'action de l'iode, lorsqu'elle a été transformée en chitosane par un court chauffage à 140° dans la potasse et qu'elle a été suffisamment débarrassée du mucilage. Cette réaction de Wisselingh est assez délicate à réussir. Nos meilleurs résultats ont été obtenus sur des échantillons frais; mais la coloration de la chitine interne ne s'observe que sur des échantillons vidés de leur contenu cytoplasmique par le traitement à l'hypochlorite.

Dans ces conditions on constate que la chitine est répartie en deux très fines pellicules. Chez *Bornetia secundiflora* et chez *Griffithsia flosculosa*, l'une de celles-ci enveloppe les cellules et forme la limite externe de leur membrane individuelle (*locula*); l'autre constitue la gaine cuticulaire la plus externe des filaments et s'appuie sur les lames cellulosiques de la *vagina*. Cette disposition n'est pas générale. Chez *Ceramium rubrum* et *Lomentaria articulata* la répartition de la chitine en deux pellicules est nettement différente et son étude fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) M. Quillet et Mlle M.-L. Priou, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2210.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Paris et Laboratoire Maritime du Muséum National d'Histoire naturelle à Dinard.*)

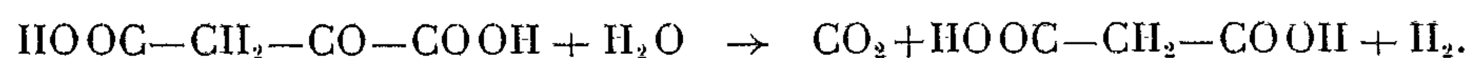
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'origine des acides malique et malonique synthétisés dans les graines de* Phaseolus vulgaris *en germination.* Note (*) de M. **Robert Dupéron**, présentée par M. Raoul Combes.

Les résultats des expériences réalisées avec des substances marquées au $^{14}C$ suggèrent que la synthèse des acides malique et malonique qui s'accumulent au cours de la germination doit pouvoir s'effectuer : 1° pour l'acide malique, principalement par les réactions de β-carboxylation et, éventuellement, à partir de l'acide aspartique; 2° pour l'acide malonique probablement par carboxylation de l'acétyl-coenzyme A.

Au cours de la germination, la plupart des semences s'enrichissent en acides organiques hydrosolubles. Il en est ainsi des plantules de *Phaseolus vulgaris* qui tendent à accumuler dans leurs parties « axiales » (gemmule, hypocotyle, radicule) des quantités notables d'acides malique et malonique ([1]). Récemment, une expérience préliminaire nous avait montré que la genèse de ces substances est en rapport avec des phénomènes de carboxylation ([2]). Le présent travail tend à préciser l'origine de ces deux acides dans le Haricot en germination. Toutes nos expériences sont réalisées avec des tiges de plantules âgées de 9 jours (germination à 23°, à l'obscurité) séparées des cotylédons et de la racine.

*a. Expériences comportant l'absorption de* $^{14}CO_2$. — Les tiges, dont la base plonge dans une solution de sels minéraux [$Ca(NO_3)_2$, 1,1 °/₀₀; $KNO_3$, 0,5 °/₀₀; $H_2KPO_4$, 0,13 °/₀₀; pH ajusté à 5], sont placées à l'obscurité ($t = 18°$) pendant 6 à 8 mn dans une enceinte contenant 1 % de $CO_2$ en partie radioactif (2 mC par millimole de $CO_2$). Les organes sont ensuite analysés [séparation des substances par utilisation des résines échangeuses d'ions, par chromatographie sur gel de silice, par chromatographie sur papier, etc. ([1])]. La radioactivité des diverses substances est déterminée avec un compteur Geiger sans fenêtre (*voir* tableau).

L'importante radioactivité de la fraction « acides organiques fixes », et plus spécialement celle de l'acide malique, laissent penser que le $CO_2$ est probablement incorporé par β-carboxylation de l'acide phosphoénolpyruvique avec production d'acide oxaloacétique, lequel peut être réduit en acide malique (réactions fréquentes chez les végétaux). L'acide citrique, nettement « marqué », doit dériver également de l'acide oxaloacétique. Enfin la radioactivité assez forte de l'acide malonique indique que cet acide doit se former, soit à partir d'une substance directement liée au processus de β carboxylation, soit à la suite d'un autre type de carboxylation. Dans la première de ces possibilités, nous avions antérieurement émis l'hypothèse de la genèse de l'acide malonique par décarboxylation oxydative de l'acide oxaloacétique ([2]), mécanisme proposé également par Huffaker et Wallace ([3]) :



$$HOOC-CH_2-CO-COOH + H_2O \rightarrow CO_2 + HOOC-CH_2-COOH + H_2.$$

L'expérience suivante est une tentative de vérification de l'authenticité de ce schéma :

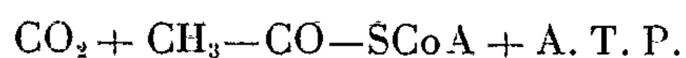
*b. Expérience comportant l'absorption d'acide* $4\text{-}^{14}C$-*aspartique.* — Les réactions de transamination sont fréquemment intenses au cours de la germination (4), notamment celles qui font intervenir l'acide aspartique. Dès lors, la pénétration d'acide $4\text{-}^{14}C$-aspartique dans la tige de la plantule doit entraîner rapidement la formation d'acide $4\text{-}^{14}C$-oxaloacétique et, si le schéma donné ci-dessus est exact, l'apparition d'acide malonique « marqué ». A cet effet, la base des jeunes tiges est plongée pendant 9 mn, à l'obscurité ($t = 18^{o}$), dans la solution décrite précédemment, additionnée d'acide $4\text{-}^{14}C$-aspartique (20 mg pour 20 ml de solution et pour 15 tiges; activité totale : 0,1 mC; pH 5). A la fin de l'expérience, les analyses conduisent aux observations suivantes (*voir* tableau) :

| | Radioactivité en milliers de coups par minute pour 100 organes. | Acides organiques « fixes ». | % de la radioactivité des acides organiques « fixes » totaux. | Quantité en mg d'acide pour 100 organes. | Radio-activité spécifique (en milliers de coups par minute par mg). |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *Expérience avec* $^{14}CO_2$. | | | |
| « Insoluble » dans l'alcool... | 49 | Malique | 53 | 100 | 2,8 |
| Lipides.................. | Traces | Citrique | 22 | 25 | 4,6 |
| Acides organiques « fixes »... | 534 → | Malonique | 18 | 36 | 2,6 |
| » aminés, amides, etc... | 399 | Succinique | 0,6 | 13 | 0,25 |
| Glucides solubles.......... | 7,2 | Fumarique (*) | 1 | 1 à 2 | ≥2,6 |
| | | *Expérience avec* $4\text{-}^{14}C$-*aspartate.* | | | |
| « Insoluble » dans l'alcool... | 7,8 | Malique | 80 | 100 | 2 |
| Lipides.................. | Traces | Citrique | 10,3 | 25 | 1 |
| Acides organiques « fixes »... | 248 → | Malonique | 0,54 | 33 | 0,04 |
| » aminés, amides, etc... | 3392 | Succinique | 0,51 | 9 | 0,14 |
| Glucides solubles.......... | 3,6 | Fumarique (*) | 3,2 | 1 à 2 | ≥3,9 |
| | | *Expérience avec* $2\text{-}^{14}C$-*acétate.* | | | |
| « Insoluble » dans l'alcool... | 23,8 | Malique | 6,7 | 95 | 0,06 |
| Lipides.................. | Traces | Citrique | 41,3 | 20 | 1,9 |
| Acides organiques « fixes »... | 92,4 → | Malonique | 21,7 | 30 | 0,66 |
| » aminés, amides, etc... | 45,6 | Succinique | 7,3 | 8 | 0,85 |
| Glucides solubles.......... | 2,3 | Fumarique (*) | 0,35 | 1 à 2 | ≥0,16 |

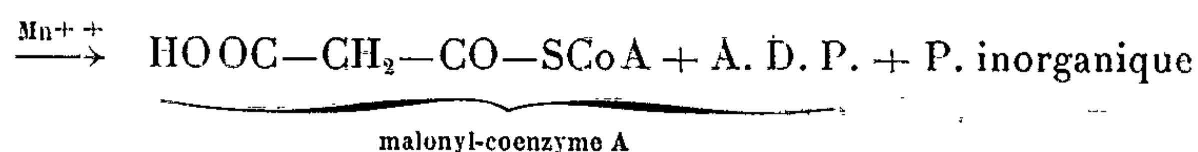
(*) La quantité d'acide fumarique est très faible. Son évaluation par titrage après chromatographie sur colonne de gel de silice est difficile. Les nombres donnés pour cet acide n'indiquent qu'un ordre de grandeur.

La pénétration de l'acide aspartique dans la tige est rapide (forte radioactivité de la fraction « acides aminés » dont les 97 % se retrouvent dans le seul acide aspartique). L'acide malique est fortement « marqué ». Il peut provenir de l'acide aspartique : 1° par transamination donnant de l'acide oxaloacétique, lequel est ensuite réduit en acide malique; 2° par désamination aboutissant à l'acide fumarique (radioactivité spécifique élevée de cet acide, supérieure à celle de l'acide malique), suivie de la transformation de celui-ci en acide malique (fumarase). Enfin, la faible radioactivité de l'acide malonique n'est guère en faveur de l'hypothèse de la synthèse rapide de ce corps à partir de l'acide oxaloacétique, d'autant qu'une expérience de plus longue durée (30 mn) n'a pas donné lieu à un « marquage » de cet acide sensiblement plus important.

*c. Expériences comportant la pénétration d'acide* 2-$^{14}$C-*acétique*. — Différents auteurs [(5), (6)] ont récemment décelé, dans divers tissus, la présence d'une acétyl-coenzyme A carboxylase conduisant au malonyl-coenzyme A :



$$CO_2 + CH_3{-}CO{-}SCoA + A.\,T.\,P.$$



$$\xrightarrow{Mn^{++}} \underbrace{HOOC{-}CH_2{-}CO{-}SCoA}_{\text{malonyl-coenzyme A}} + A.\,D.\,P. + P.\ \text{inorganique}$$

Dans les plantules de *Phaseolus*, l'acide malonique accumulé pourrait avoir une telle origine. L'expérience suivante a donc été entreprise : A l'obscurité, la base des tiges plonge, pendant 9 mn, dans la solution nutritive additionnée d'acétate 2-$^{14}$C (20 mg d'ion acétique pour 15 tiges; activité : 0,125 mC; pH 5). Après l'expérience, les analyses donnent les résultats suivants (*voir* tableau) :

L'important « marquage » de l'acide citrique témoigne de l'action rapide de l'enzyme de condensation d'Ochoa (condensation de l'acétyl-coenzyme A et de l'acide oxaloacétique). L'acide malique est peu radioactif (faible activité de la malate synthétase du « cycle glyoxalique »). La formation d'acide succinique « marqué » peut s'expliquer par la condensation de deux groupes acétyle (réaction de Thunberg) mécanisme dont l'existence chez les végétaux a été suggérée par Jolchine (7). Enfin, l'importante radioactivité de l'acide malonique laisse penser que cet acide pourrait effectivement prendre naissance par carboxylation de l'acétyl-coenzyme A. Les résultats de l'expérience réalisée avec $^{14}CO_2$ s'accordent bien avec cette hypothèse.

*En conclusion*, les résultats des expériences précédentes montrent que la synthèse des acides malique et malonique dans les graines germées de Haricot doit pouvoir s'effectuer : 1° pour l'acide malique, principalement par les réactions de la β-carboxylation et éventuellement à partir de l'acide aspartique; 2° pour l'acide malonique probablement par carboxylation de l'acétate (sous sa forme : acétyl-coenzyme A).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. Dupéron, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1195.

(2) R. Dupéron, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1356.

(3) R. C. Huffaker et A. Wallace, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 403.

(4) D. G. Wilson, K. W. King et R. H. Burris, *J. Biol. Chim.*, 208, 1954, p. 863.

(5) S. H. Wakil, *J. Lipid Research*, 2, n° 1, 1961, p. 1.

(6) M. D. Hatch et P. K. Stumpf, *Plant physiol.*, 37, 1962, p. 121.

(7) G. Jolchine, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 337.

*(Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Paris et Laboratoire de Biologie végétale, Collège scientifique universitaire de Tours.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De la formation de nitrates dans des plantes supérieures dont l'alimentation azotée est exclusivement ammoniacale.* Note de (*) MM. **Wladimir Routchenko** et **Jacques Delmas**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Du maïs est alimenté en milieu stérile par une solution nutritive minérale apportée à intervalles périodiques, comportant l'azote sous forme exclusivement ammoniacale (10 méquiv. d'azote par litre de solution). Les analyses effectuées sur le suc des plantes montrent qu'une forte proportion d'azote absorbé se retrouve sous forme nitrique, en l'absence contrôlée de nitrificateurs et d'oxydation de $NH_4$ dans le milieu par voie chimique.

Au cours d'études précédentes portant sur l'intoxication ammoniacale du maïs, les auteurs avaient constaté la présence de taux élevés de nitrate dans le suc des plantes recevant une alimentation azotée sous la forme exclusivement ammoniacale. Afin de confirmer ces observations, ils ont repris leurs précédentes expériences en milieu stérile.

Protocole d'essai. — L'expérimentation est conduite sur sable en quatre vases de végétation. Les solutions nutritives ammoniacales [1] (avec sulfate d'ammonium) sont renouvelées trois fois par jour. Le sable, les solutions et l'air sont stérilisés et l'ensemble du dispositif placé dans une cage en plexiglass stérilisée au moment de l'ensemencement.

Les opérations de stérilisation et d'aération terminées, on envoie dans chaque vase 2,6 l d'eau permutée stérile, l'eau en excès par rapport au pouvoir de rétention du sable s'écoulant dans une solution antiseptique. L'alimentation en eau est poursuivie jusqu'au moment du déroulement de la deuxième feuille du maïs, le 1er octobre 1962. A partir de ce moment, l'eau est remplacée par la solution nutritive.

Les percolats sont journellement contrôlés : on recherche $NO_3^-$ et $NO_2^-$ et l'on vérifie les pH.

Au moment de la récolte des plantes, une suspension est réalisée aseptiquement à l'aide du sable adhérant aux racines dans des milieux de culture obtenus suivant Pochon et Tardieux [2], pour le développement des ferments nitreux et nitriques. Les tubes, ensemencés en quatre répétitions pour chaque vase, sont mis en incubation pendant 21 jours, après quoi les nitrites et les nitrates ont été recherchés dans les milieux à l'aide du réactif de Griess (réduction par Zn + $SO_4Mn$ dans le cas des nitrates).

Le contrôle de la stérilité du milieu a été également assuré par ensemencement à l'aide des percolats des milieux de culture. Ces ensemencements, réalisés en quatre répétitions à partir de chaque vase de végétation, ont été recommencés à quatre reprises. Les tubes ensemencés, mis en incubation à 28°, étaient périodiquement examinés. Dans aucun d'eux il n'a été remarqué de développement microbien dans le délai de 4 jours après la mise en incubation mais, dans les 21 jours suivants,

13 tubes sur 80 présentaient quelques colonies. Ces tubes furent confiés au Service de la Microbiologie du Sol de l'Institut Pasteur aux fins d'identification. Les résultats ont conduit à éliminer tout doute concernant une oxydation de l'ammoniac par voie microbienne (P. Tardieux).

Lors du prélèvement, les plantes sont fixées à l'éther à — 20° qui permet d'éliminer la chlorophylle, les caroténoïdes et les lipides. Les protéines de l'extrait sont précipitées par l'acide trichloracétique.

Après centrifugation et filtration, les nitrates sont réduits par le zinc en poudre en présence de $MnSO_4$. Les solutions d'acide sulfanilique et d'α-naphtylamine sont ajoutées suivant Griess. Les mesures sont effectuées par photocolorimétrie (5 200 Å).

Par ailleurs, les déterminations suivantes sont effectuées : azote total soluble; azote minéral $NH_4$, $PO_4^{---}$, $SO_4^{--}$, $Cl^-$, $K^+Ca^{++}$, $Mg^{++}$, acidité libre, titration potentiométrique entre le pH des jus et le pH 8,4. Les techniques analytiques seront indiquées dans un Mémoire.

Le taux des acides organiques est établi par différence entre les anions totaux (sommes de cations + acidité libre titrée) et la somme des anions minéraux.

Les plantes provenant de chaque vase sont analysées séparément. Les parties aériennes et les racines sont également analysées à part. L'ensemble de l'expérimentation a été repris deux fois.

Résultats de l'expérimentation. — 1° *Observations relatives à la croissance des plantes.* — La germination et la croissance des plantes ont été remarquablement rapides (température : 25°C) :

— l'ensemencement à l'aide de graines ni trempées ni germées a eu lieu le 25 septembre 1962;

— les premières plantules (25 %) ont levé le 29 septembre 1962;

— 77 % des graines étaient levées le 30 septembre 1962;

— la totalité le 1^er^ octobre 1962;

— la 3^e^ feuille est apparue sur les premiers plants levés le 3 octobre 1962.

Au moment où la troisième feuille se déroulait, on a pu observer les premiers symptômes de l'intoxication ammoniacale : taches décolorées devenant grises sur les limbes et brunissement des pointes des feuilles. Ces symptômes étaient visibles 3 jours après les premiers apports de solution nutritive ammoniacale.

Le 7 octobre 1962, la totalité des plantes dans les quatre répétitions présentait les mêmes signes à des degrés divers; elles furent alors récoltées et analysées.

Le poids moyen d'une plante, partie aérienne et racines comprises, a été de 0,918 g mais il y avait une certaine différence entre le poids des lots provenant des différents vases : 5,9 à 7,1 g.

2° *Analyse des plantes.* — Les plantes provenant de chaque vase ont été analysées séparément; les taux présentaient une grande homogénéité

(écarts maximaux : ± 8 %). Le tableau ci-dessous reproduit les moyennes des quatre répétitions.

*Bilan minéral* (milliéquivalents par litre de suc).

| | Anions. | | | | | Cations. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $NO_3^-$. | $PO_4^{---}$. | $Cl^-$. | $SO_4^{--}$. | Total anions. | $NH_4^+$. | $K^+$. | $Mg^{++}$. | $Ca^{++}$. | Total caions. | $\frac{\text{Anions}}{\text{Cations}}$. |
| Parties aériennes... | 8,9 | 3,8 | 25,0 | 22,5 | 60,2 | 14,5 | 37,5 | 9,9 | 2,5 | 64,4 | 0,944 |
| Racines...... | 9,9 | 2,1 | 16,0 | 13,2 | 41,2 | 5,0 | 31,9 | 6,4 | 2,6 | 45,9 | 0,899 |

L'équilibre électrostatique de la plante a également été apprécié par les déterminations suivantes :

| | pH. | Acidité libre titrée. | Total des cations. | Total anions calculés. | Anions minéraux. | Anions organiques calculés. | $\frac{\text{Anions minéraux}}{\text{Anions organiques}}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Parties aériennes... | 6,2 | 8,6 | 64,4 | 73,0 | 60,2 | 12,8 | 4,78 |
| Racines........... | 6,1 | 6,3 | 45,9 | 52,2 | 41,2 | 11,0 | 3,74 |

3° *Discussion des résultats. — L'absence des nitrates dans le milieu externe* est constatée, de même que *la présence de* $NO_3^-$ *dans la partie aérienne et les racines* de la plante.

Les taux de $NO_3^-$ étant voisins dans les deux parties du végétal, on ne peut formuler aucune hypothèse quant à la localisation du phénomène d'oxydation de $NH_4^+$, qui s'accumule principalement dans la partie aérienne.

La présence de $NO_3^-$ dans les organes aériens aux taux voisins de ceux des racines indique une réduction presque inexistante.

L'oxydation de $NH_4^+$ en $NO_3^-$ par le maïs paraît être liée à l'état d'intoxication ammoniacale caractérisé dans les conditions de l'expérience par les faits suivants :

— accumulation de $NH_4^+$ à un taux de 245 mg par litre de suc, alors que dans une plante normale au même stade physiologique on trouve rarement des taux dépassant 25 mg/l;

— élévation du pH, qui passe de 5,8 — caractéristique du suc du maïs — à 6,2 dans la partie aérienne et à 6,1 dans les racines;

— une déficience importante en cations;

— un rapport des anions minéraux sur anions organiques particulièrement élevé, qui atteste l'utilisation rapide et au fur et à mesure de leur production des acides organiques pour la synthèse des amides et des acides aminés.

CONCLUSIONS. — L'expérience prouve que le maïs peut, dans certains cas, oxyder $NH_4^+$ absorbé, particulièrement lorsque son taux atteint un niveau toxique pour la plante, et le stocker sous la forme de $NO_3^-$ qui n'occasionne pas de troubles. De ce fait, le phénomène participe au processus de désintoxication de la plante.

L'une des conséquences de ce phénomène lors de l'étude de l'équilibre électrostatique des végétaux recevant une alimentation azotée exclusivement ammoniacale consiste dans l'impossibilité de faire figurer *a priori* la totalité de l'azote de la plante dans la rubrique des cations, une fraction importante pouvant se trouver sous la forme de $NO_3^-$.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. CHOUTEAU, *Les équilibres acides-bases dans le tabac Paraguay* (*Thèse*, Faculté des Sciences, Bordeaux, 1960).

(2) POCHON et TARDIEUX, *Techniques d'analyses en microbiologie du sol.*

(*Station d'Agronomie C.R.A.S.O., I.N.R.A., Pont de la Maye, Gironde.*)

HISTOLOGIE. — *Données expérimentales sur l'un des aspects de la physiologie du thymus. Le thymocyte. Existence d'une thymocytose : signification fonctionnelle.* Note (*) de M. **Yves-Jean Beauvieux**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il existe dans le sang circulant des éléments lymphocytoïdes, ayant les caractères morphologiques et cytochimiques des petites cellules de la corticale du thymus. Il existe une thymocytose physiologique. Chez l'animal, la vaccination déclenche d'abord une hyperthymocytose; des transfusions de thymocytes à l'animal simultanément vacciné accroissent ses capacités réactionnelles. Le thymus participe à l'immunité par ses thymocytes dont le tissu lymphoïde est l'effecteur.

Il ne semble pas qu'une individualité anatomique et fonctionnelle des petites cellules mobiles produites au niveau de la corticale du thymus ait été jusqu'ici mise nettement en évidence. Les auteurs les appellent indifféremment thymocytes ou lymphocytes, et ils les rattachent à l'ensemble du système lymphoïde. Il existe cependant entre ces petites cellules thymiques et les cellules du système lymphoïde une différence histochimique essentielle impliquant une individualité fonctionnelle susceptible de répondre aux préoccupations actuelles des chercheurs qui admettent la participation du thymus à l'immunité sans pouvoir toutefois préciser les voies qu'il emprunte pour agir.

Ces petites cellules thymiques se distinguent en effet des lymphocytes par les propriétés qu'elles acquièrent en mûrissant. Leur maturation s'accompagne d'une réduction de leur taille, d'une surcharge en DNA et en histones, et surtout de l'activité d'un équipement enzymatique. Il s'agit d'une phosphatase alcaline dont l'activité est mise en évidence sur un substrat de β-glycérophosphate de soude tamponné à un pH de 8,6 (véronal sodique) à la température de 38°.

La méthode de Gomori, très fidèle dans ces conditions d'expérience, permet de traduire en noir, même après surcoloration par des méthodes de routine comme le May-Grünwald-Giemsa, l'activité intense de cette phosphatase au niveau des thymocytes mûrs.

Nous avons vérifié ce que Törö [6] indiquait en 1957 : la mise en évidence de cette activité phosphatasique alcaline permet effectivement de distinguer le thymus où elle est intense du ganglion lymphatique où elle est pratiquement nulle. De même, on peut reconnaître, dans un mélange de cellules, celles qui proviennent de la corticale thymique et celles qui proviennent d'un ganglion lymphatique : les petites cellules thymiques répondent à la réaction cytochimique de Gomori, alors que les cellules ganglionnaires ne le font pas.

On a vérifié qu'il est possible de retrouver dans le sang circulant, grâce à leur activité enzymatique, des cellules thymiques qui y sont artificiellement introduites. Nous avons en effet mis au point un procédé permet-

tant de séparer les petites cellules thymiques de la trame de la glande, tout en conservant intactes et durables leurs propriétés biologiques, et plus particulièrement leur pouvoir enzymatique, en ce qui concerne la phosphatase alcaline. Ce matériel cellulaire, dont l'activité enzymatique fut régulièrement vérifiée par la méthode de Bodansky, a été expérimenté chez le Lapin et le Cobaye.

Pendant l'heure qui suit leur transfusion, les thymocytes sont décelables dans le sang du receveur, grâce à cette activité phosphatasique qui leur est propre. Il fut ensuite recherché s'il n'existait pas dans le sang, à l'état normal, et en dehors de toute intervention, des lymphocytes circulants qui possèderaient des propriétés identiques. On en trouve toujours un certain pourcentage. Ces cellules présentent tous les caractères morphologiques des petits lymphocytes. Rien ne les en distingue, sauf qu'elles sont dotées d'un pouvoir enzymatique identique à celui des thymocytes. Elles sont peu nombreuses et moins abondantes dans le sang veineux que dans le sang artériel où elles représentent entre 1 et 7 % de la leucocytose.

Difficiles à maintenir adhérentes aux lames par la fixation à l'acétone indispensable à la réaction, elles sont fragiles et se déplacent souvent au cours des manipulations successives. On ne les trouve pas toujours facilement, mais elles se montrèrent constantes chez les 60 lapins et les 30 cobayes examinés. Il semble donc bien qu'il s'agisse là d'une catégorie particulière de petits lymphocytes doués d'une activité phosphatasique alcaline qui les apparente aux cellules de la corticale thymique. On est en droit de voir en elles des thymocytes et leur présence normale et habituelle dans le sang circulant permet d'envisager l'existence d'une « *thymocytose* ».

Leur rareté dans le sang, par rapport aux petits lymphocytes qui ne présentent pas leurs caractères histochimiques, pose la question de savoir si ces derniers ne sont pas des thymocytes qui auraient émigré prématurément du thymus avant d'avoir revêtu leur équipement enzymatique, ou bien s'il ne s'agit pas de thymocytes continuant à circuler après avoir libéré ou épuisé leur capacité enzymatique fonctionnelle ? Sinon, il faut admettre l'existence d'une population de petits lymphocytes distincts des thymocytes.

Il a été recherché également si des modifications ne se manifestent pas au niveau des ganglions lymphatiques au moment des transfusions de thymocytes dans le sang.

Chez des animaux recevant une perfusion de thymocytes, un grand nombre de ceux-ci apparaît au niveau des ganglions lymphatiques, mais ce n'est qu'un phénomène transitoire, bientôt suivi de l'apparition dans le sang d'une hyperlymphocytose faite de grands et de moyens lymphocytes.

Si l'on injecte dans le sang, non plus des thymocytes mais leur contenu recueilli en traitant les cellules par l'action ménagée des ultrasons, on n'observe plus dans le sang ni dans les ganglions d'augmentation du taux

des thymocytes. Cependant il apparaît dans les heures qui suivent, un afflux très net de grands et de moyens lympho cytes dans le sang.

Tout se passe comme si cette lymphopoïèse se trouvait liée à l'arrivée dans les ganglions lymphatiques, soit des thymocytes, soit de leur contenu (DNA, histones, phosphatase alcaline, principe actif de Bezssonoff et Comsa, facteur stimulant de Metcalf).

On sait actuellement qu'un rapport certain existe entre les fonctions du thymus et les processus de l'immunité. Les recherches récentes notamment de Fichtelius et coll. (3), de Miller (5), de Jankovič et coll. (4), ont conduit ces auteurs à soupçonner la participation de petits lymphocytes (peut-être d'origine thymique) aux réactions immunitaires produites au niveau des formations lymphoïdes. Mais l'individualité prêtée à ces éventuels petits lymphocytes thymiques ne repose jusqu'ici que sur les observations d'Auerbach (1) concernant la morphogenèse particulière des éléments thymiques. En outre les auteurs, n'ayant surtout travaillé que sur l'animal thymiprive et ne disposant pas d'une technique permettant d'individualiser la cellule d'origine thymique, n'ont pu jusqu'à présent faire la preuve directe de l'intervention des thymocytes. L'appoint d'une méthode permettant de différencier les thymocytes nous a permis de rechercher s'il existait des variations de la thymocytose en réponse à des sollicitations antigéniques.

Les lapins sollicités par un antigène réagissent d'abord par une augmentation du nombre des thymocytes dans le sang. Dans les ganglions lymphatiques apparaît, à proximité des centres germinatifs, un nombre inhabituellement élevé de thymocytes.

Ce fait a conduit à rechercher si la préparation d'un animal par transfusion de thymocytes, effectuée préalablement à une vaccination par le T. A. B., n'entraînerait pas des changements dans les modalités de sa réponse à cette vaccination. On a constaté que les animaux ainsi préparés présentent une réaction immunitaire modifiée : les anticorps spécifiques apparaissent souvent plus précocément et atteignent parfois des taux plus élevés qui peuvent persister plus longtemps.

Si l'on n'a pas retrouvé la régularité d'ascension des anticorps aux taux élevés publiés par les auteurs italiens (2) qui ont utilisé des extraits aqueux de thymus, on a obtenu des résultats intéressants. En particulier, les animaux préparés à la vaccination par des transfusions de thymocytes réagissent à des doses de vaccin très minimes qui laissent indifférents les animaux non traités, comme si l'apport de thymocytes entraînait un état d'hyperintolérance.

Il apparaît donc qu'entre le thymus et les réactions immunitaires, l'intermédiaire est représenté par une cellule spéciale : le thymocyte dont le tissu lymphoïde est l'effecteur.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. AUERBACH, *Developt. Biol.*, 2, 1960, p. 271.

(1) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1805 et *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 346.

(2) C. MANNICH, *Ber.*, 74, 1941, p. 557.

(3) *J. prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275 et *Ber.*, 74, 1941, p. 898.

(4) G. CHATELUS, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 543.

(5) Les spectres ultraviolets ont été obtenus sur spectrophotomètre « Beckmann DK 2 » et les spectres infrarouges sur un « Perkin-Elmer modèle 221 » (optique ClNa). Les spectres R. M. N. ont été pris en solution dans $CCl_4$ sur un varian A 60 [référence interne $(CH_3)_4Si$] au centre d'Études nucléaires de Grenoble par D. Gagnaire.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Innervation motrice expérimentale d'une portion de muscle strié normalement dépourvue de plaques motrices chez le Rat.* Note (*) de Mme **Jeanine Kœnig**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans la réinnervation d'un muscle strié par régénération de son nerf moteur, préalablement sectionné, il est toujours très difficile de savoir si les nouvelles terminaisons motrices siègent au niveau des anciennes plaques motrices ou si elles correspondent à des jonctions neuromusculaires entièrement nouvelles. Mais, par les expériences récentes de Miledi [1], réinnervant le segment pelvien « aneural » d'un muscle couturier de grenouille, après amputation de toute sa portion innervée, il a été clairement établi que le nerf moteur d'un muscle peut, en régénérant, déterminer la formation de plaques motrices dans une partie de ce muscle qui en est normalement dépourvue.

Cette nouvelle donnée acquise sur un muscle couturier de grenouille nous a amenée à envisager le problème de la néoformation de plaques motrices sur un muscle de Mammifère.

L'examen de nombreux muscles striés de Mammifères nous a conduite à choisir le grand pectoral du Rat qui présente une vaste zone dépourvue de plaques motrices, et qui, grâce à sa vascularisation, peut survivre lorsqu'elle est séparée expérimentalement du reste du muscle. Cette zone « aneurale » est située au voisinage de son insertion sternale, vascularisée par les branches perforantes de l'artère mammaire interne, ce qui assure l'irrigation du tronçon musculaire isolé après une section transversale du muscle. Lors des contrôles effectués par la méthode histochimique de détection des cholinestérases (méthode de Koelle à l'acétylthiocholine) sur 20 grands pectoraux de rats, nous avons constaté que sur une bande de 4 mm de large à partir de son insertion sternale le grand pectoral, à l'exception des fibres fusales, ne contient pas du tout de plaques motrices ou quelques-unes seulement ainsi qu'il a été possible de l'observer dans quatre de ces muscles.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Appareils sous-neuraux normaux et expérimentaux du grand pectoral du Rat. Fibres musculaires dissociées après traitement par la méthode de Kœlle à l'acétylthiocholine à pH 4,9.

Fig. 1. — Appareils sous-neuraux de fibres musculaires normales. Incubation de 20 mn (G × 250).

Fig. 2. — Appareils sous-neuraux expérimentaux, 81 jours après l'opération. Incubation de 23 mn (G × 250).

Fig. 3. — Appareils sous-neuraux expérimentaux, 159 jours après l'opération. Incubation de 20 mn (G × 750).

Fig. 4. — Appareils sous-neuraux expérimentaux, 204 jours après l'opération, situés très près des insertions sternales. Incubation de 18 mn (G × 250).

PLANCHE I.

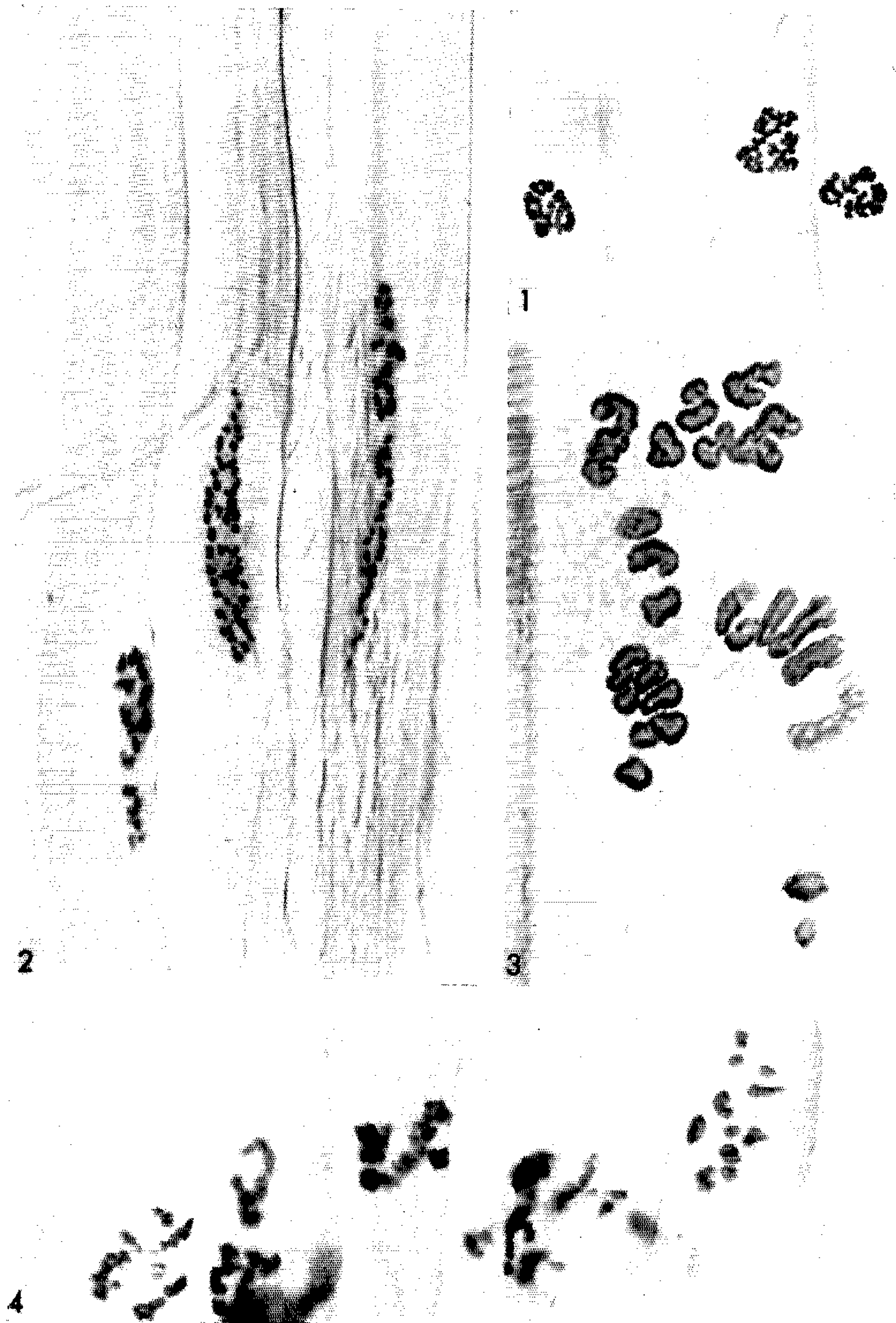
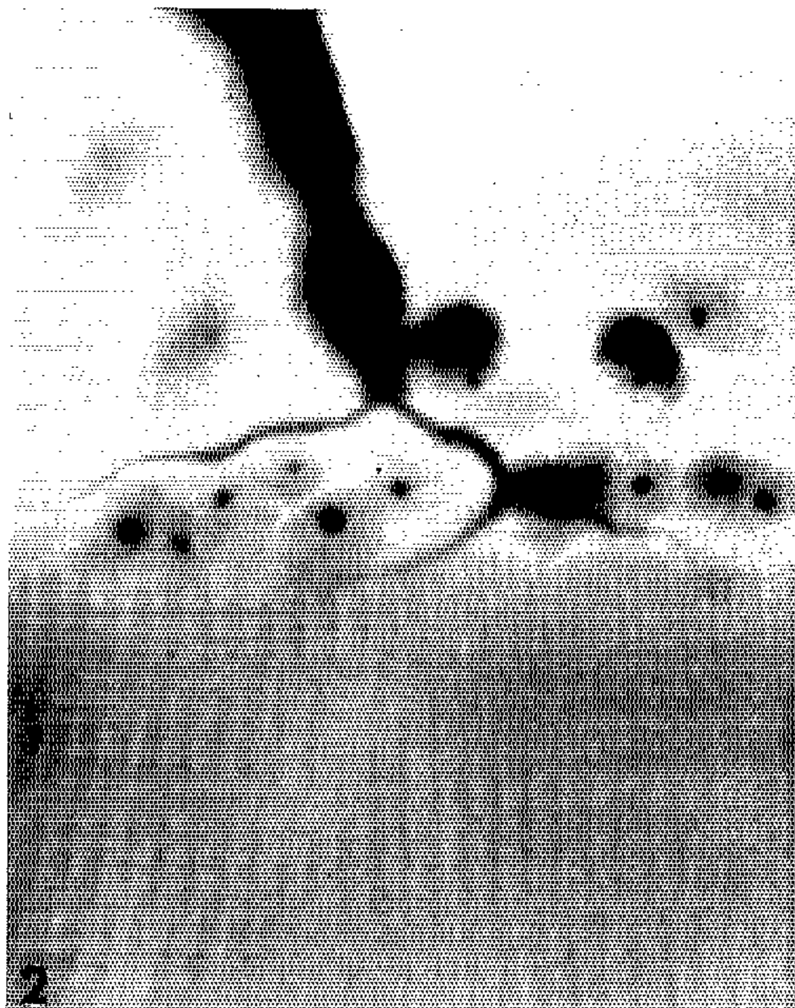
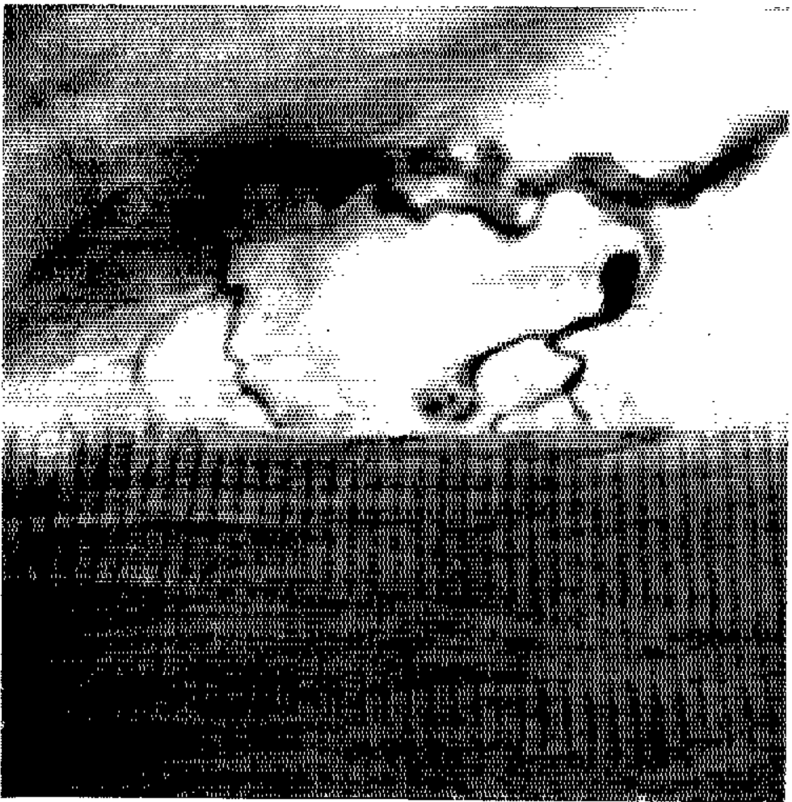


PLANCHE II.









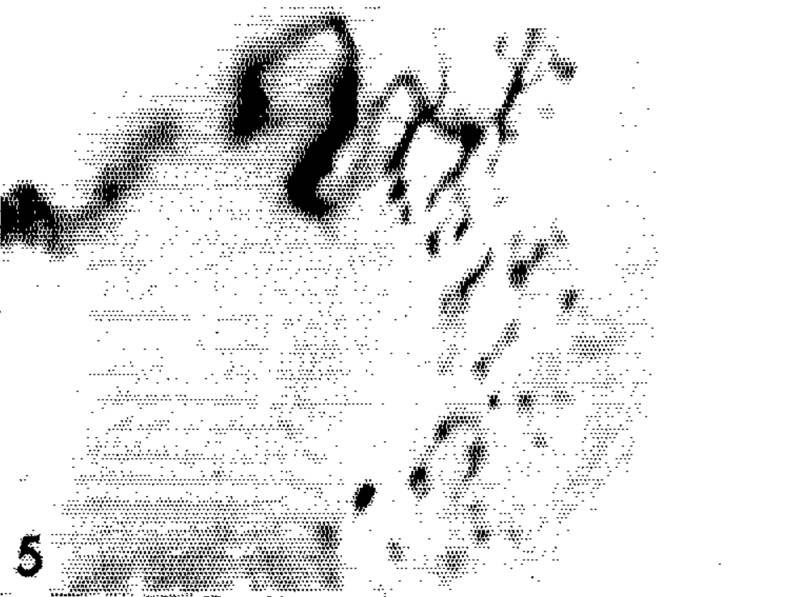




PLANCHE II.

Plaques motrices normales et expérimentales du grand pectoral du Rat. Méthode de Bielschowsky-Gros.

Fig. 1. — Plaque motrice normale vue de face (G × 1 000).

Fig. 2. — Plaque motrice normale vue de profil (G × 1 000).

Fig. 3 et 4. — Plaque motrice expérimentale. Même muscle que dans la figure 3. La plaque est vue de profil dans deux plans de mises au point différents (G × 1 000).

Fig. 5 et 6. — Plaque motrice expérimentale, vue de face. Même muscle que dans la figure 3. Les deux plans de mises au point permettent d'observer les nombreux boutons terminaux (G × 1 000).

C'est dans la zone, pratiquement « aneurale », que nous venons de décrire, que nous avons entrepris de déterminer expérimentalement la formation de jonctions neuromusculaires. Pour ce faire, nous avons sectionné transversalement les fibres musculaires striées à une distance comprise entre 2 et 3 mm de leurs insertions sternales (*fig.* 1). Le bout central du nerf latéral thoracique antérieur, sectionné, est introduit dans la portion musculaire « aneurale » afin qu'il puisse l'innerver.

Dans 15 cas sur une centaine de rats opérés, de nombreuses jonctions neuromusculaires ont pu être observées sur les portions grêles, régénérées, des fibres musculaires sectionnées. Ces jonctions néoformées, mises en évidence par la méthode de Koelle, n'ont été rencontrées qu'à partir du 80e jour après l'opération. L'aspect particulier des plaques expéri-

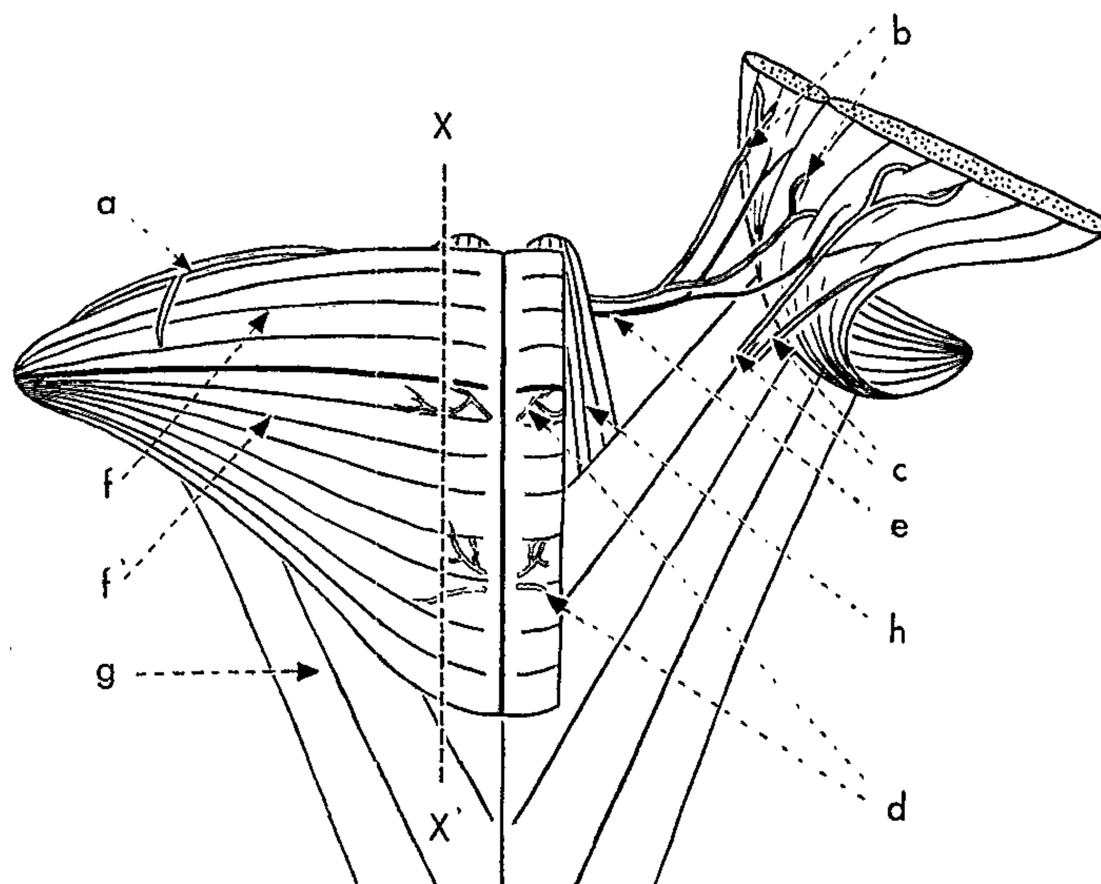



Fig. 1. — Schéma de la région pectorale du Rat destiné à montrer le niveau de la section expérimentale (XX'). Le grand pectoral gauche est retourné afin de montrer son innervation et sa vascularisation.

A, artère acromiodeltoïde; *b*, artère thoracoacromiale; *c*, artère mammaire externe; *d*, branches perforantes de l'artère mammaire interne; *e*, nerf latéral thoracique antérieur; *f*, portion superficielle du grand pectoral; *f'*, portion profonde du grand pectoral; *g*, petit pectoral; *h*, droit de l'abdomen.

mentales permet de les distinguer aisément des plaques motrices normales (*pl.* I et II). Un grand nombre d'entre elles se présentent comme un ensemble de cupules ou de gouttières très courtes qui sont le siège d'une activité cholinestérasique importante. L'une des jonctions neuromusculaires les plus caractéristiques observées dans ces expériences, 81 jours après l'opération (*pl.* I, *fig.* 2), est composée de 51 cupules qui se répartissent sur une surface beaucoup plus vaste que l'aire occupée par une plaque motrice normale (*pl.* I, *fig.* 1). A ces cupules, de forme plus ou moins allongée, d'un diamètre de 2 à 7 μ, s'attachent les lamelles caractéristiques des appareils sous-neuraux. Les cupules sont indépendantes et situées à des distances variables les unes des autres.

Ces cupules de jonctions néoformées ont pu être observées également sur des muscles opérés depuis 5 mois ou plus. Des jonctions cupuliformes ont pu être mises en évidence, comme c'est le cas pour un muscle prélevé 6 mois après l'opération, à une distance des insertions sternales des fibres musculaires comprise entre 25 et 60 μ (*pl.* I, *fig.* 4), la position de ces jonctions neuromusculaires suggère que l'innervation expérimentale peut se faire dans la partie ancienne de la fibre musculaire comme dans la partie régénérée de la fibre musculaire sectionnée.

Des préparations obtenues à partir d'un muscle opéré depuis 5 mois et traité par une méthode d'imprégnation argentique montrent (*pl.* II, *fig.* 3-6) des soles parsemées d'anneaux terminaux qu'on ne rencontre jamais en nombre si élevé au niveau d'une plaque motrice normale (*pl.* II, *fig.* 1 et 2). L'abondance de ces anneaux terminaux est à rapprocher du grand nombre de cupules qui composent les appareils sous-neuraux néoformés mis en évidence par la méthode de Koelle.

Bien qu'avec la technique adoptée le nombre d'expériences réussies soit assez faible, elles suffisent à montrer que, chez le Rat comme chez la Grenouille, l'induction de plaques motrices par un nerf moteur régénéré est possible dans des régions des fibres musculaires extrafusales qui n'en présentent pas normalement.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. MILEDI, *Nature*, 193, 1962, p. 281.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de la concentration du glucose plasmatique sur le taux d'insuline du plasma chez le Rat.* Note (*) de M. **Bernard Ch. J. Sutter** ([1]), présentée par M. Robert Courrier.

Quand la concentration en glucose du plasma augmente, le « taux d'insuline plasmatique » croît moins vite chez le rat surrénalectomisé traité à l'hydrocortisone que chez le rat normal. Pour expliquer ce fait, plusieurs hypothèses sont proposées.

D'après Metz ([2]) la quantité d'insuline sécrétée par le pancréas, chez le Chien, est une fonction croissante de la glycémie. Cet auteur fait varier la concentration du glucose sanguin, soit par la phloridzine, soit par perfusion de glucose, et mesure l'activité insulinique du plasma; il déduit de ses résultats que le pancréas augmente sa sécrétion d'insuline au fur et à mesure que la glycémie s'élève. Nous avons observé des phénomènes analogues chez le rat surrénalectomisé traité à l'hydrocortisone ([3]) et il nous a semblé intéressant de lui comparer le rat normal, dans les limites physiologiques de variation de la glycémie.

*Techniques.* — Les techniques utilisées ont été décrites antérieurement [([3]), ([4])]. Le sang est prélevé dans la veine cave inférieure dans nos premières expériences, puis recueilli par décapitation dans un tube à centrifuger siliconé. Ces deux modes opératoires donnent des résultats comparables (tableau I).

TABLEAU I.

*Concentration du glucose et activité insulinique du plasma de rats normaux après prise de sang dans la veine cave inférieure et par décapitation.*

| | | Concentration en glucose du plasma (mg/ml). | | | Activité insulinique du plasma. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Nos des expériences | 73. | 74. | Moyennes. | 73. | 74. | Moyennes. |
| Prise de sang. | Veine cave inférieure | 0,92 (3) | 0,94 (2) | 0,93 ± 0,05 (5) | 0,98 ± 0,13 (15) | 0,97 ± 0,12 (15) | 0,98 ± 0,09 (30) [12,00] |
| | Décapitation | 1,02 (3) | 0,97 (2) | 1,00 ± 0,05 (5) | 0,99 ± 0,13 (15) | 1,06 ± 0,14 (13) | 1,02 ± 0,09 (28) [13,05] |

L'activité insulinique est estimée par accroissement de consommation en glucose du diaphragme de rat, *in vitro*, sous l'effet de l'insuline plasmatique (milligrammes de glucose par gramme de diaphragme et par heure).

Le nombre de valeurs obtenues est indiqué entre parenthèses.

La quantité approximative d'insuline par millilitre de plasma, exprimée en milliunités, est indiquée entre crochets.

L'activité insulinique du plasma est mesurée par l'accroissement de la consommation en glucose de diaphragmes de rats sous l'influence du plasma dilué au 1/10; on estime ensuite la quantité d'insuline mise en évidence par ce test, que nous appellerons « taux d'insuline plasmatique » ([5]), dans 1 ml de plasma par comparaison avec une courbe standard de consom-

mation en glucose des diaphragmes sous l'action de doses croissantes d'insuline cristallisée.

*Résultats.* — La concentration en glucose du plasma varie chez le rat normal à jeun entre 0,73 et 1,46 mg/ml (tableau II).

TABLEAU II.

*Concentration en glucose et taux d'insuline du plasma chez le rat normal à jeun.*

| Nos des expériences. | Concentration en glucose (mg/ml). | Taux de l'insuline (mU/ml). |
|---|---|---|
| 82 | 0,73 | 1,4 |
| 72 | 0,77 | 4,1 |
| 75-77 | 0,90 | 5,4 |
| 73-74 | 0,93 | 13,00 |
| 74-80 | 0,95 | 12,50 |
| 73-74 | 0,97 | 7,80 |
| 45-73 | 0,98 | 9,40 |
| 73-89-93 | 1,03 | 14,00 |
| 31-49-57 58-65-73 | 1,15 | 18,00 |
| 106 | 1,19 | 12,00 |
| 32-69 | 1,20 | 23,00 |
| 35-71-72 | 1,25 | 25,00 |
| 44-66 | 1,36 | 36,00 |
| 26-33-34 | 1,46 | 36,00 |

Le « taux d'insuline plasmatique » varie entre 1,4 et 36 mU/ml. D'une manière générale l'augmentation de la concentration en glucose s'accompagne d'un accroissement du taux d'insuline. Cependant, le taux d'insuline croît plus vite que la concentration en glucose.

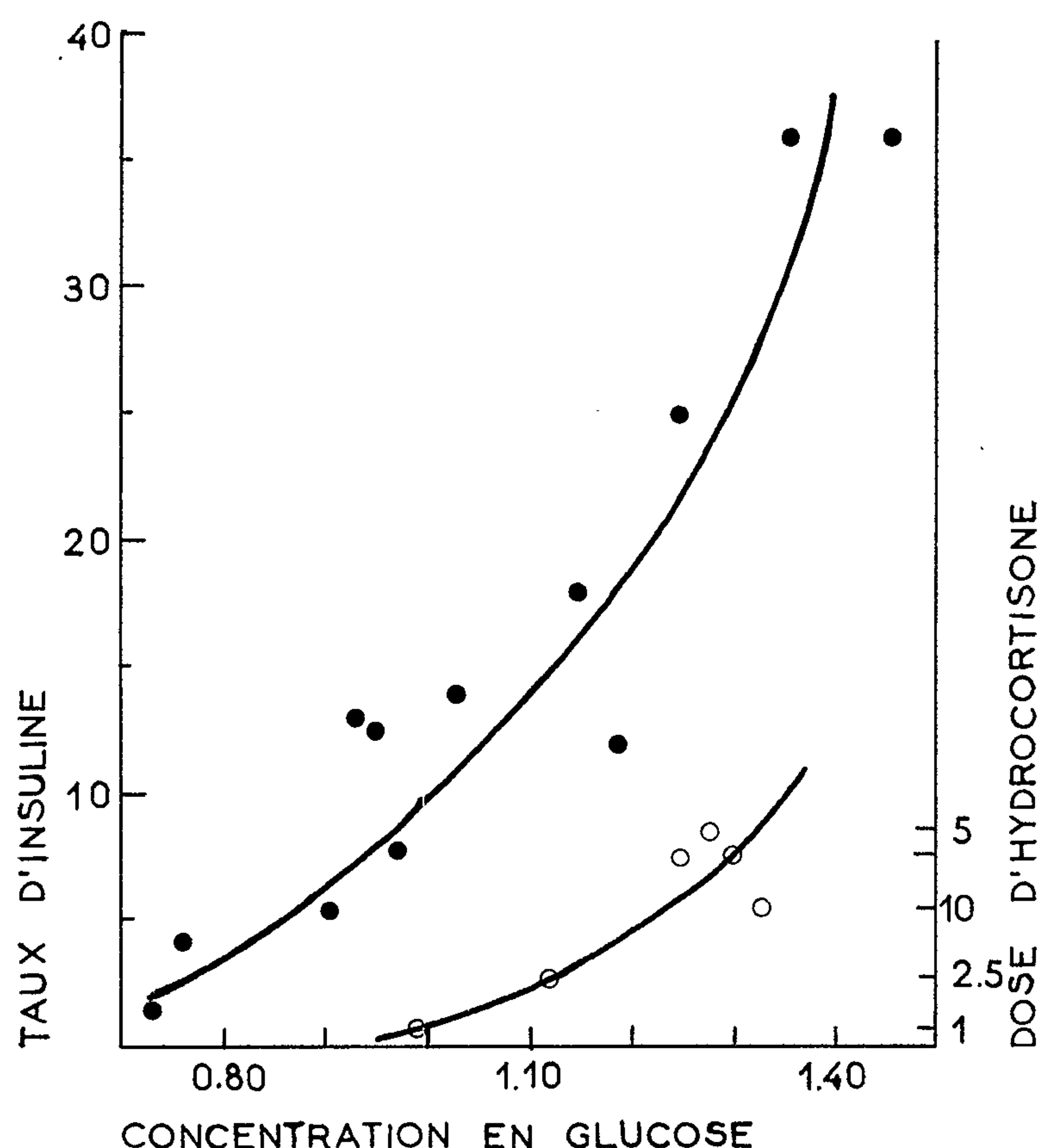
Chez le rat surrénalectomisé traité à l'hydrocortisone (Roussel), le taux d'insuline varie dans le même sens que chez le rat normal, mais la pente de la courbe est plus faible (*fig.*).

*Discussion.* — L'insuline plasmatique varie, dans nos expériences, sous l'influence de deux facteurs : la glycémie et l'activité cortico-surrénalienne. Ceux-ci peuvent faire intervenir plusieurs mécanismes que nous allons examiner.

Les résultats obtenus chez le rat normal et le rat surrénalectomisé traité à l'hydrocortisone s'accordent avec ceux que Metz a obtenus chez le Chien (2) : le « taux d'insuline plasmatique » est une fonction croissante de la concentration du glucose sanguin. Cette observation pourrait être expliquée par une première hypothèse : le pancréas du chien et celui du rat sécréteraient d'autant plus d'insuline que la concentration en glucose plasmatique est plus élevée.

Mais Antoniades et Gundersen (6) ont, par ailleurs, montré que l'insuline circule, chez l'Homme, sous deux formes, l'une libre et l'autre liée à des

protéines; toutes deux peuvent être estimées par la méthode du diaphragme de rat, mais la deuxième ne se manifeste qu'après action, *in vitro*, d'un extrait de tissu adipeux. Or l'hyperglycémie augmente le taux d'insuline libre aux dépens de l'insuline liée ([7]). S'il en est de même chez le Chien et le Rat l'augmentation de l'insuline décelable par la méthode du diaphragme pourrait être due à la libération d'insuline liée.




Taux d'insuline et concentration en glucose du plasma
chez le rat normal et le rat surrénalectomisé traité à l'hydrocortisone.
Cercles noirs : rats normaux.
Cercles blancs : rats surrénalectomisés traités à l'hydrocortisone.
La concentration en glucose est exprimée en milligrammes par millilitre de plasma et le taux d'insuline en milliunités par millilitre de plasma. Les doses d'hydrocortisone injectées sont exprimées en milligrammes par kilogramme et par jour.

L'influence de la surrénale sur l'activité insulinique du plasma peut s'expliquer également par différents mécanismes. Pour une même concentration en glucose plasmatique, le taux d'insuline du surrénalectomisé traité est inférieur à celui du rat normal. En outre, la pente de la courbe de variation du taux d'insuline en fonction de la glycémie (*fig.*) est plus faible chez le rat surrénalectomisé traité. Si des antagonistes de l'insuline sont formés sous l'influence de la corticosurrénale [([8]), ([9]), ([10])], il se pour-

rait que leur concentration croisse quand le taux de corticostéroïdes augmente. Rien ne prouve, cependant, que la corticostérone, principal corticostéroïde du rat, donnerait des résultats identiques.

La corticosurrénale pourrait donc intervenir dans la régulation du taux d'insuline plasmatique de trois manières : en contrôlant directement ou indirectement la sécrétion du pancréas endocrine, en modifiant le rapport insuline liée/insuline libre ou, enfin, en favorisant la formation d'antagonistes de l'insuline dans le plasma.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles M. Schmitt (C. N. R. S.) et B. Pfaff.

(2) R. METZ, *Diabetes*, 9, 1960, p. 89.

(3) B. SUTTER, *Annales d'Endocrinologie*, 23, 1962, p. 741.

(4) B. SUTTER et P. MIALHE (sous presse).

(5) Le taux d'insuline plasmatique ne correspond évidemment pas à la quantité totale d'insuline du plasma.

(6) H. N. ANTONIADES et K. GUNDERSEN, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 36.

(7) H. N. ANTONIADES, K. GUNDERSEN et H. M. PYLE, *Endocrinology*, 69, 1961, p. 163.

(8) J. BORNSTEIN et P. THREWHELLA, *Australian J. biol. med. Sc.*, 28, 1950, p. 573.

(9) J. VALLANCE-OWEN, *British medic. Bull.*, 16, 1960, p. 214.

(10) P. J. RANDLE, *in* R. M. WILLIAMS, *Diabetes*, Hoeber Inc., New-York, 1960.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Purification par chromatographie sur carboxyméthylcellulose d'un facteur hypothalamique (TRF) stimulant la sécrétion de l'hormone hypophysaire thyréotrope (TSH).* Note (*) de MM. **Marian Jutisz, Eiichi Yamazaki,** Mme **Annette Bérault,** MM. **Edvart Sakiz** et **Roger Guillemin**, présentée par M. Robert Courrier.

La chromatographie de la fraction TRF (provenant de la filtration sur « Sephadex G 25 ») sur CMC dans le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5,0, suivie d'une élution par gradient acétate d'ammonium, a permis de purifier ce facteur environ 10 fois. L'activité TRF d'une fraction obtenue après « Sephadex », analogue à la précédente, n'est pas adsorbée sur CMC équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,6. La possibilité de l'existence de TRF sous deux formes différentes est envisagée.

Nous avons rapporté précédemment la mise en évidence et la purification partielle d'un facteur hypothalamique TRF (TSH-Releasing-Factor) stimulant la sécrétion de l'hormone thyréotrope (TSH) (1), de même que quelques arguments en faveur de sa nature peptidique (2). La chromatographie sur carboxyméthylcellulose (CMC) d'une fraction TRF provenant de la filtration sur colonne de « Sephadex G 25 » nous a permis d'avancer la purification de ce facteur.

Matériel et méthodes. — *Chromatographie sur CMC.* — Dans une expérience, environ 6 g d'un extrait acétique 2 N de 300 fragments d'hypothalamus de mouton, préparés comme dans (3), ont donné, après filtration sur colonne de Sephadex G 25, d'après la technique décrite (1) et lyophilisation, 1626 mg d'une fraction TRF (tubes 42 à 54). 1535 mg de cette fraction TRF ont été dissous dans 40 ml d'un tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5 et chromatographiés sur une colonne de CMC équilibrée avec le même tampon, dans les conditions décrites dans la légende de la figure 1.

Dans une autre expérience, la colonne de CMC a été équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,6; la chromatographie a été effectuée dans les conditions décrites dans la légende de la figure 2.

*Dosages biologiques.* — L'activité TRF a été mesurée *in vivo* chez le Rat préparé comme dans (1). L'activité mélanophorétique a été déterminée *in vitro* [(4), (5)].

Résultats. — La figure 1 représente le diagramme de chromatographie sur colonne de CMC équilibrée avec le tampon acétate de pyridine d'une fraction TRF provenant de la filtration sur « Sephadex ». On peut distinguer deux pics par la mesure de la densité optique à 280 mμ : le premier (tubes 5 à 11), correspondant à la fraction non adsorbée sur colonne dans les conditions utilisées (76 % du poids sec), contenant peu d'activité TRF; le second (tubes 71 à 88), à la fraction éluée avec le gradient acétate d'ammonium 1 M (8,1 % du poids sec), contenant la majeure partie de l'activité TRF

En repassant le produit obtenu par lyophilisation du contenu des tubes 5 à 11 sur la même colonne de CMC et dans les mêmes conditions, on obtient un diagramme comparable au précédent; cette fois-ci les fractions obtenues à partir du premier et du second pic correspondent respectivement à 72 et 4,2 % du poids sec du produit mis sur la colonne. Toute l'activité est retrouvée dans le second pic.

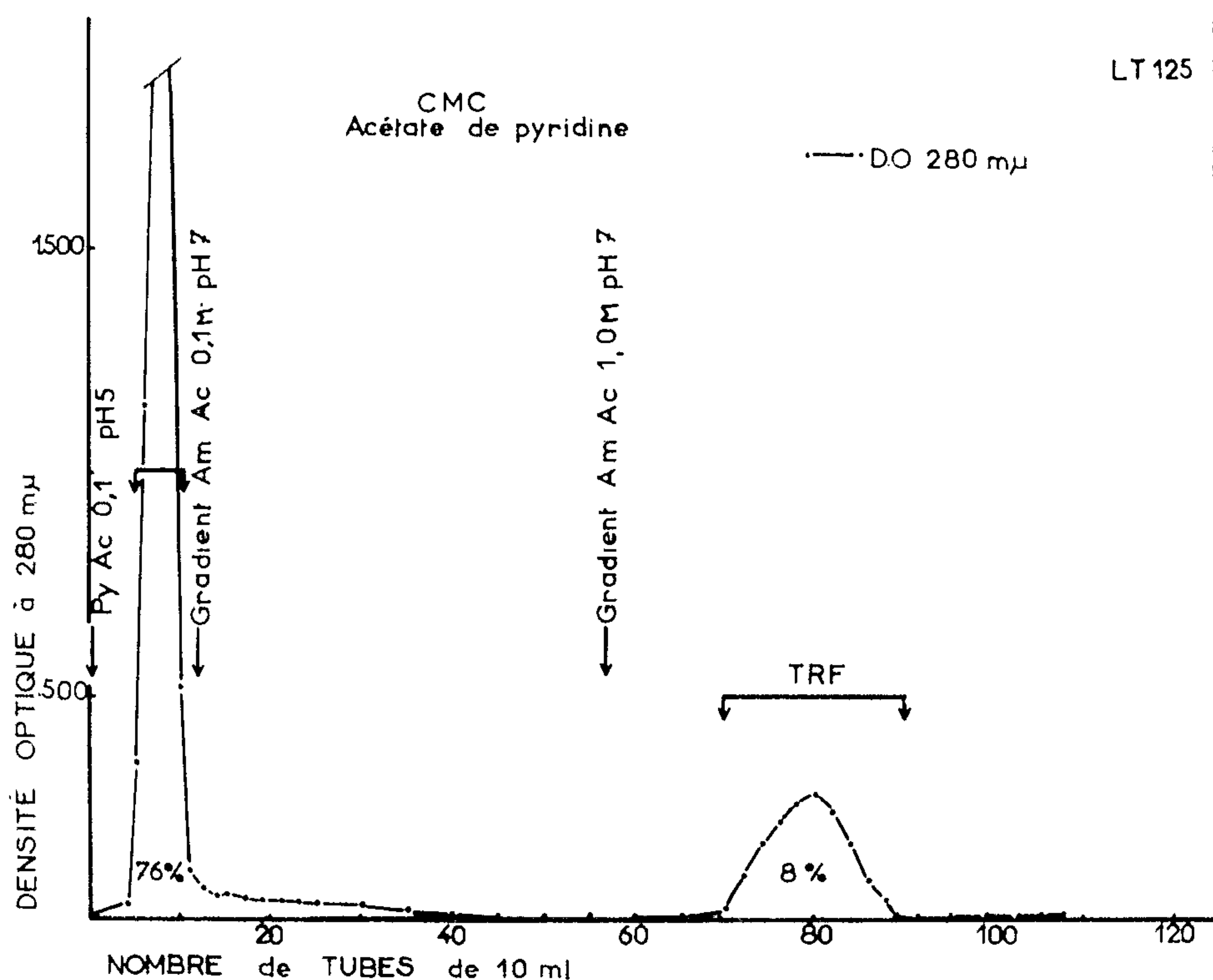



Fig. 1. — Chromatographie d'une fraction TRF provenant de la filtration sur « Sephadex G 25 » sur une colonne de CMC (1,3 × 47,0 cm) équilibrée avec le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5,0. Gradient acétate d'ammonium 0,1 M, pH 7,0, installé au tube 12 (flacon mélangeur de 500 ml). Gradient acétate d'ammonium 1,0 M, pH 7,0, au tube 57; 110 fractions de 10 ml; débit : 20 ml/h.

La figure 2 représente le diagramme de chromatographie de la même fraction TRF sur colonne de CMC équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,6. L'activité TRF n'est pas adsorbée dans ces conditions, elle apparaît dans le premier pic. On voit sur cette courbe une bonne séparation des activités TRF et MSH.

La répartition de l'activité entre les deux pics dans la première chromatographie peut s'expliquer soit par une surcharge de la colonne, soit par l'existence de TRF sous deux formes différentes.

La chromatographie sur CMC équilibrée avec le tampon acétate de pyridine 0,1 M, pH 5 a permis de purifier la préparation TRF « après

Sephadex » environ 10 fois, si l'on se rapporte au poids de la fraction active retenue sur la colonne ([6]).

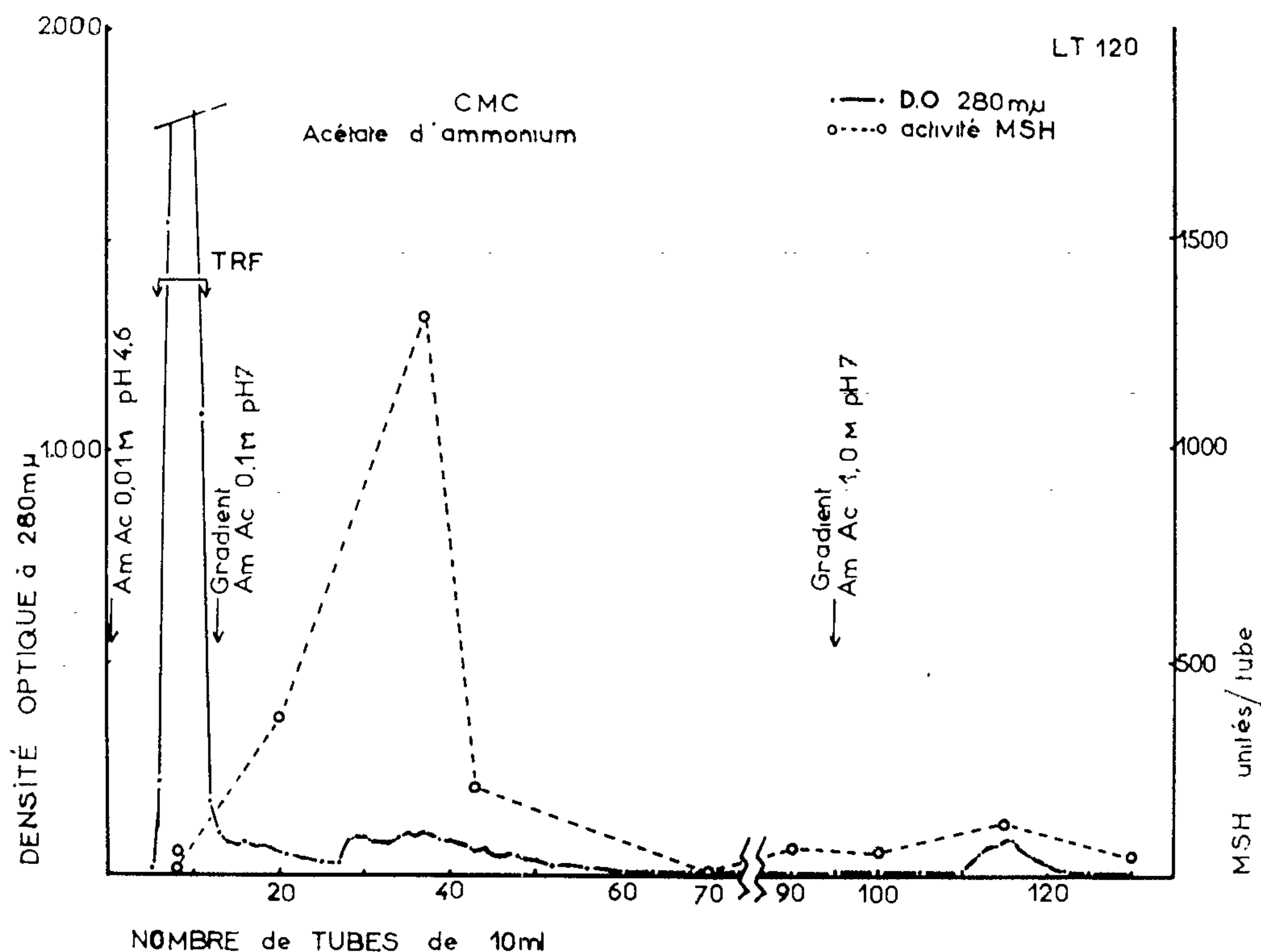



Fig. 2. — Chromatographie d'une fraction TRF provenant de la filtration sur « Sephadex G 25 » sur une colonne de CMC (1,3 × 47,0 cm) équilibrée avec le tampon acétate d'ammonium 0,01 M, pH 4,6. Gradient acétate d'ammonium 0,1 M, pH 7,0, au tube 13 (flacon mélangeur de 500 ml). Gradient acétate d'ammonium 1,0 M, pH 7,0, au tube 95; 130 fractions de 10 ml; débit : 20 ml/h.

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) R. Guillemin, E. Yamazaki, M. Jutisz et E. Sakiz, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1018.

([2]) M. Jutisz, P. de la Llosa, E. Sakiz, E. Yamazaki et R. Guillemin, *C. R. Soc. Biol.*, 1963 (sous presse).

([3]) R. Courrier, R. Guillemin, M. Jutisz, E. Sakiz et P. Ashheim, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 922.

([4]) J. M. Long et R. Guillemin, *Experientia*, 17, 1961, p. 132.

([5]) Dosages effectués par l'un de nous (R. G.) au Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Baylor University, Houston, Texas, U. S. A.

([6]) Ces travaux ont été subventionnés par des fonds de recherches provenant du Population Council, Rockefeller Institute et du Ministère américain de la Santé, en dehors de subventions françaises.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Ablation de ganglions nerveux et osmorégulation chez* Aplysia rosea *Rathke* (*Gastéropode Opisthobranche*). Note (*) de M. **Nardo Vicente**, présentée par M. Louis Fage.

Poursuivant l'étude des phénomènes neurosécrétoires chez divers Mollusques Opisthobranches : *Aplysia rosea* Rathke, *Haminæa navicula* Da Costa (N. Vicente, 1962) [1], j'ai entrepris l'étude expérimentale en effectuant des ablations de ganglions nerveux afin d'observer leur influence sur les diverses fonctions et en particulier la ponte, la reproduction, la respiration et l'osmorégulation.

Les animaux sont préalablement anesthésiés dans une solution à 1 mg de nembutal par millilitre d'eau de mer [2], puis opérés sous la loupe binoculaire. On pratique une incision de 2 mm environ et l'on extirpe les différents ganglions. L'opération dure 3 à 5 mn. La blessure est refermée à l'aide d'un point de fil de soie ou de nylon très fin. Les animaux sont ensuite placés dans des bacs à élevage alimentés en eau courante. Pendant toute la durée des expériences, les animaux sont privés de nourriture. Les bacs sont compartimentés et reçoivent 12 groupes d'animaux répartis comme suit : 1° T 1, témoins normaux; 2° T 2, témoins anesthésiés uniquement; 3° T 3, témoins anesthésiés et incisés; 4° — 2C, ablation des deux ganglions cérébroïdes; 5° ∓ 2C, ablation puis réimplantation des ganglions cérébroïdes; 6° — Plg, ablation du ganglion pleural gauche; 7° — Pld, ablation du ganglion pleural droit; 8° — 2Pl, ablation des deux ganglions pleuraux; 9° ∓ 2Pl, ablation et réimplantation des deux ganglions pleuraux; 10° — 2V, ablation des deux ganglions viscéraux; 11° ∓ 2V, ablation et réimplantation des deux ganglions viscéraux; 12° — 2Pd, ablation des deux ganglions pédieux. Les animaux composant chaque groupe sont essorés pendant 1 mn sur du papier Joseph puis pesés, avant et après anesthésie, après opération et ensuite quotidiennement. Des courbes exprimant la moyenne du pourcentage de poids sont tracées pour chaque groupe et indiquent pour chacun la perte ou le gain de poids quotidiens. Cette variation de poids est très sensible et résulte d'un déplacement d'eau du milieu intérieur vers l'extérieur ou inversement. Les Invertébrés marins sont en équilibre avec leur milieu; la concentration moléculaire totale est la même que celle de l'eau de mer et la teneur en chlorures est à peu près la même dans les milieux intérieur et extérieur. Chez les Opisthobranches plusieurs groupes de ganglions nerveux maintiennent cette isotonie grâce à leurs sécrétions. Si l'on supprime l'un quelconque de ces ganglions, cette isotonie est perturbée et ce, dans des proportions plus ou moins importantes selon les ganglions extirpés. Si l'on réimplante les ganglions privés de toutes leurs connections, l'isotonie est maintenue dans de larges proportions. Cela semble prouver que les ganglions jouent le rôle de glandes endocrines agissant directement par le sang dans lequel ils déversent leur neurosécrétat.

*Effets de l'ablation des ganglions nerveux durant 15 jours d'expérience.*

o, Effet nul; +, Effet peu important; + +, Effet assez important;
+ + +, Effet important; + + + +, Effet très important.

| Groupes. | Moyenne de perte ou gain de poids (%). | Mortalité. | Copulation. | Ponte. | Activité locomotrice. |
|---|---|---|---|---|---|
| T 1 | + 3,22 | o | + + + | + | + + + + |
| T 2 | −17,42 | o | + + + | + | + + + + |
| T 3 | − 3,72 | + | + + + + | + + | + + + + |
| — 2C | −42,17 | + + | o | o | + + |
| ∓ 2C | −33,49 | + | o | o | + + |
| — Plg | −29,01 | o | + + | + | + + + |
| — Pld | −24,43 | o | + + + | o | + + + |
| — 2Pl | −62,6 | + + + | + | o | + + |
| ∓ 2Pl | −55,5 | + + | + | o | + + + |
| — 2V | −33,2 | + + + + | + | o | + + |
| ∓ 2V | −27,23 | + | + + | o | + + + + |
| — 2Pd | −54,42 | + + | o | o | o |

*Comportement des animaux dans les différents groupes pendant 15 jours :*

T 1. Vivent normalement, s'accouplent, pondent. La mort n'apparaît que vers le 14[e] jour. Gain de poids : 3,22 %.

T 2. Comportement identique, mais ici perte de poids : 17,42 %.

T 3. Comportement identique, mais la mort survient plus tôt (11[e] jour). Perte de poids : 3,72 %.

— 2C. Toutes les fonctions devraient être normalement arrêtées, cependant les animaux continuent à ramper. Mort plus fréquente entre le 5[e] et le 12[e] jour. Perte de poids : 42,17 %.

∓ 2C. Les animaux ont un comportement presque normal sans qu'il y ait toutefois ni accouplement ni ponte. Mort vers le 11[e] jour. Perte de poids : 33,49 %.

— Plg. Les animaux n'ont pas l'air de souffrir de l'ablation, ils s'accouplent et pondent. La mort survient très tard : 15[e]-18[e] jour. Perte de poids : 29,01 %.

— Pld. Comportement identique. Mort vers le 20[e] jour. Perte de poids : 24,43 %.

— 2Pl. Les animaux ont une activité presque normale mais la perte de poids est la plus importante : 62,6 %. La mort survient assez tôt : 4[e] au 6[e] jour.

∓ 2Pl. Comportement normal. L'action de l'implant est perceptible vers le 5[e] jour et dure jusqu'au 8[e] jour. Perte de poids : 55,5 %.

— 2V. Comportement normal, mais la mort survient très tôt (3[e] jour), aucun individu ne dépassant le 5[e] jour d'expérience. Perte de poids : 33,2 %.

∓ 2V. Comportement tout à fait normal, activité très importante. Mortalité peu importante (à partir du 9[e] jour). Action de l'implant du 7[e] au 12[e] jour. Perte de poids : 27,23 %.

— 2Pd. Activité nulle, le pied demeurant rétracté en permanence. Mort à partir du 7$^e$ jour. Perte de poids : 54,42 %.

Les ganglions pleuraux apparaissent donc comme les principaux responsables de la régulation du milieu intérieur d'*Aplysia rosea*. Les ganglions pédieux jouent également un grand rôle dans cette osmorégulation; les ganglions cérébroïdes et viscéraux interviennent à un degré moindre. On constate d'autre part que le ganglion pleural gauche a une action plus importante que le ganglion pleural droit, l'absence de l'un étant à peu près compensée par l'activité de l'autre. Il est remarquable de constater que la somme des pertes de poids des groupes — Pld et — Plg est à peu près égale à la perte de poids du groupe ∓ 2Pl (respectivement 53,44 et 55,5 %), ceci montre bien que la somme des activités des ganglions pleural gauche et pleural droit est égale à l'activité des deux ganglions pleuraux réimplantés. Les ganglions pleuraux et viscéraux semblent jouer un important rôle neurosécréteur : la voie neurosécrétrice étant sans doute matérialisée par les connectifs pleuro-viscéraux.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) N. VICENTE, *Rec. Tr. St. Mar. End.*, 25, n° 39, 1962, p. 293-304, 2 planches.

(2) N. VICENTE, *Rec. Tr. St. Mar. End.*, 29, n° 44, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N. et Station Marine d'Endoume, Marseille.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'un hermaphrodisme protogynique fonctionnel chez l'Isopode Anthuridé* Cyathura carinata (*Kröyer*) *et étude du mécanisme de l'inversion sexuelle.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

L'élevage de différents lots d'individus prélevés dans des populations de Roscoff, Arcachon et Salses de *Cyathura carinata* montre que de nombreux individus présentent, après une phase ♀ fonctionnelle, une inversion sexuelle et terminent leur vie par une phase ♂ également fonctionnelle. C'est le développement d'une glande androgène qui est responsable de ce changement de sexe.

Cleret [(1), (2)] a signalé que chez les populations de Roscoff et de Luc de *Cyathura carinata* le rapport ♂/♀ diminuait régulièrement entre mai et septembre et que, d'octobre à mars, les ♂ étaient absents de ces populations, composées alors de ♀ et d'immatures. De notre côté (3) nous avons signalé qu'il existait durant les mois de décembre, janvier et février des individus de taille adulte, présentant une gonade ♂ avec quelques spermatozoïdes. Ces individus sont dépourvus de caractères sexuels ♂ externes. Mis en élevage en février, ils ont présenté l'apparition d'un appendix *masculina* et d'une demi-couronne de soies en « brosse » sur le fouet antennulaire. Nous avons ainsi émis l'idée que ces individus étaient des ♂ qui présentaient une réapparition de caractères sexuels externes temporaires. De nouvelles expériences nous ont conduits à des résultats nécessitant une interprétation tout à fait différente.

1. *Étude du cycle sexuel par élevage au laboratoire.* — Au début de septembre 1961 nous avons récolté à l'étang de Salses (Pyrénées-Orientales) une centaine d'individus de *Cyathura carinata.* Ce lot comportait 75 % de ♀, 1 % de ♂ et 24 % d'immatures. Ces individus ont été mis en élevage et 72 individus adultes ont pu être conservés vivants jusqu'en juin 1962. Leur taille, lors de la mise en élevage, variait entre 9,5 et 12,5 mm. Durant les mois de janvier, février et mars, 69 individus ont acquis des caractères sexuels externes ♂ et des spermatozoïdes sont apparus dans les gonades qui se sont transformées en testicules. Deux individus de 10 mm sont restés ♀ jusqu'à leur mort. Ces résultats suggèrent donc l'existence d'un hermaphrodisme protogynique fonctionnel chez un grand nombre d'individus. Un cas analogue d'inversion sexuelle a pu être observé chez un individu récolté à Arcachon. Lors de sa capture en mai 1961 l'individu était une ♀ avec un marsupium rempli d'œufs. La mise bas eut lieu fin mai et la mue post-parturiale, effectuée le 9 juin 1961, fut suivie de la disparition des oostégites et de la différenciation des caractères sexuels mâles externes, coïncidant avec une transformation des gonades en testicules.

Afin de vérifier l'existence de cet hermaphrodisme protogynique dans les populations de Roscoff et d'étudier les transformations histologiques de

la gonade au cours du changement de sexe, nous avons récolté durant l'été 1962 un lot de 30 ♀ gravides. Ces ♀, isolées, ont été mises en élevage. La mortalité a été assez forte. Cependant, chez 10 individus nous avons assisté simultanément à une dégénérescence des ovocytes et à une apparition de la spermatogenèse dans la partie antérieure de la gonade. Les spermatozoïdes ainsi formés ont très vite envahi la gonade tout entière. Un seul individu a pu être conservé suffisamment de temps pour effectuer une mue au cours de laquelle sont apparus les caractères sexuels ♂ externes.

Ces observations montrent donc qu'il existe chez *Cyathura carinata* un hermaphrodisme protogynique.

2. *Étude histologique.* — Nous avons démontré expérimentalement ([1]) que le cordon cellulaire, accolé à la surface externe de la gonade ♂ au niveau du 5e segment thoracique, était une glande androgène. L'implantation de ce filament chez des individus en phase ♀ provoque l'apparition des caractères sexuels ♂ externes, la transformation des gonades en testicules et un début de différenciation de la glande androgène autochtone. Le filament androgène occupant une position analogue à celle de l'oviducte, nous avons tout particulièrement étudié l'évolution du tractus génital au cours du changement de sexe, en effectuant des coupes histologiques chez des individus à différents stades de l'inversion sexuelle. Chaque ovaire est un tube dont le côté externe constitue la zone germinative. L'oviducte s'insère du côté externe de la gonade et débouche à la base de la 5e paire de péréiopodes, du côté interne. Au niveau du dernier segment thoracique la gonade se termine par un très fin cordon.

Les premières modifications qui affectent la gonade lors de l'inversion sexuelle intéressent l'oviducte : les cellules commencent à dégénérer, la portion terminale, ouverte à l'extérieur et en contact avec l'hypoderme, se sépare de celui-ci et l'ouverture se ferme. Mais, au niveau de l'insertion de l'oviducte sur la gonade, des cellules subsistent, prolifèrent rapidement et font même hernie par une ouverture de la paroi de l'oviducte qui se désagrège de plus en plus. Cette multiplication cellulaire coïncide avec le début de la dégénérescence des ovocytes qui entraîne un plissotement caractéristique de la paroi de la gonade.

En même temps, le fin cordon qui termine la gonade commence à se développer en canal déférent, en s'allongeant et en s'élargissant. La région antérieure de la gonade devient piriforme et un épaississement apparaît un peu plus bas, à un niveau correspondant au deuxième lobe testiculaire. Ces élargissements de la gonade sont dus à une multiplication des gonades marquant le début de la spermatogenèse. Toutes ces modifications s'accentuent très rapidement et, pendant que les cellules de la région basale de l'oviducte se multiplient et s'organisent en une glande androgène, l'ovaire se transforme en vésicule séminale, des spermatozoïdes apparaissent dans les deux lobes testiculaires, enfin le canal déférent s'ouvre au niveau du 7e sternite thoracique.

3. *Conclusion.* — Ainsi la formation de la glande androgène au niveau de l'oviducte est-elle responsable de la transformation de la gonade en testicule et de la migration des gonies dans les lobes testiculaires. Il apparaît donc que, réciproquement, c'est l'absence de développement des cellules androgènes durant les premiers stades qui permet l'établissement d'une phase ♀ initiale chez ces hermaphrodites.

Il semble que chez beaucoup d'individus, l'inversion sexuelle ne se produise qu'après une phase ♀ fonctionnelle, qui se déroule au printemps et en été, le changement de sexe s'effectuant généralement en hiver. Il doit exister cependant des variations individuelles et peut-être des variations entre populations. Il semble de plus, qu'à côté de ces hermaphrodites protogyniques fonctionnels, existent également des individus qui ne changent pas de sexe. Nous avons en effet trouvé à Roscoff au mois de juin des ♂ de petite taille (6 à 7 mm) qui n'ont vraisemblablement pas présenté de phase ♀ fonctionnelle; tout au plus peut-on suggérer l'existence d'une phase ♀ rudimentaire. Par ailleurs, nous avons récolté à Salses deux femelles de grande taille (10 mm) qui, mises en élevage, n'ont pas présenté de changement de sexe. L'une d'elles, récoltée en septembre 1961, est morte le 25 juin 1962 après avoir présenté une mue parturiale non suivie de ponte le 10 février. Cette longue survie semble infirmer l'hypothèse d'un manque d'inversion sexuelle dû à des conditions défectueuses d'élevage, d'autant plus que l'instauration de la phase ♂, qui s'effectue normalement en hiver, ne paraît pas nécessiter une alimentation abondante.

Une telle composition mixte des populations rappellerait ce qui est connu chez l'hermaphrodite protandrique *Pandalus borealis* (Jägerstan, 1936) (5).

(*) Séance du 18 mars 1963.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2508.
(2) *Cah. Biol. Mar.*, 1, 1960, p. 433-452.
(3) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2318.
(4) *C. R. Soc. Biol.*, 155, nº 6, 1961, p. 1360.
(5) *Ark. Zool.*, 28 A, nº 20, 1936, 26 pages.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.*)

ÉCOLOGIE. — *Sur les gammares du groupe* G. locusta *des eaux marines et saumâtres du littoral provençal.* Note (*) de M. **Bernard Brun**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La faune des Gammares du groupe *locusta* du littoral et des étangs saumâtres de Provence comprend trois formes sexuellement séparées entre elles, toutes morphologiquement différentes des trois principales formes du même groupe décrites des côtes, des estuaires et des lagunes des mers du Nord de l'Europe et montrant cependant un certain parallélisme écologique avec elles.

On trouve dans les eaux marines et saumâtres du Nord de l'Europe quatre espèces de *Gammarus* du groupe *locusta* : *G. locusta*, espèce essentiellement marine; *G. salinus*, de la partie inférieure des estuaires; *G. zaddachi*, de la partie supérieure, et *G. oceanicus*, espèce d'eaux marines et saumâtres à répartition plus nordique. Ces trois dernières espèces, considérées auparavant comme appartenant à l'espèce unique *G. zaddachi*, ont été séparées par Kinne ([1]) en raison de leur isolement sexuel.

Rancurel ([2]) a trouvé sur le littoral et dans les étangs saumâtres des Bouches-du-Rhône, outre un *G. locusta* marin « typique », une forme saumâtre et une forme marine « subtypique ». Par ailleurs, différents auteurs citent dans la région méditerranéenne deux gammares très proches de *G. locusta* : un Gammare essentiellement marin : *G. plumicornis* Costa, et un Gammare d'eaux saumâtres : *G. æquicauda* Martynov, ce dernier étant souvent considéré comme une sous-espèce de *G. locusta*, notamment par Margalef ([3]) qui l'identifie d'autre part à la forme saumâtre de Rancurel.

Ayant repris l'étude des Gammares du groupe *locusta* du littoral et des étangs saumâtres de Provence, j'ai constaté qu'il existait au moins trois formes isolées sexuellement, toutes différentes des formes nordiques. Je donnerai ultérieurement une description complète de ces espèces que je ne désigne pour l'instant que sous un nom provisoire, n'ayant pu préciser définitivement leur identité éventuelle avec des espèces déjà décrites dans d'autres pays.

1. *G. massiliensis :* Cette espèce marine vit surtout dans des amas de débris de posidonies, à faible profondeur, sur les plages ou dans les ports. Elle est nettement discernable des deux autres espèces par sa morphologie. C'est la forme « marine sub-typique » de Rancurel, identifiable par ailleurs à *G. plumicornis* Costa *in parte.*

2. *G. intermedius :* Cette espèce se trouve dans les étangs saumâtres fortement salés et aussi en mer. Elle peut coexister avec les deux autres espèces.

3. *G. camarguensis :* C'est une espèce d'étangs moyennement ou faiblement salés. Elle est morphologiquement très peu différente de *G. intermedius*, Il est vraisemblable que l'appellation *G. æquicauda* Martynov

a dû être utilisée pour désigner, tantôt *G. intermedius* tantôt *G. camarguensis*, tantôt les deux espèces indistinctement.

Un des critères les plus rapides et les plus précis pour distinguer les trois espèces est fourni par les différences de coloration : présence ou absence d'un ensemble de taches sombres dans la chitine, localisation d'un système de taches rouges formées par des globules huileux pigmentés par des caroténoïdes. Ainsi, *G. camarguensis* se reconnaît notamment à la présence de cinq taches rouges sur les segments 2 et 6 du mésosome, de trois taches sur les plaques coxales 5 à 7, de trois taches sur les trois segments du métasome.

La réalité de la distinction des trois espèces est prouvée par l'absence d'interfécondité : si l'on disjoint deux couples de la même espèce trouvés en position de préaccouplement et si l'on réunit le mâle d'un couple et la femelle de l'autre, on obtient un nouveau préaccouplement dans la quasi-totalité des cas, le plus souvent au bout de quelques minutes seulement.

Par contre, si l'on disjoint, par exemple, un couple de *G. camarguensis* trouvé en position de préaccouplement et un couple de *G. intermedius* également pris en préaccouplement, et si l'on réunit, d'une part le mâle *camarguensis* et la femelle *intermedius*, d'autre part la femelle *camarguensis* et le mâle *intermedius*, dans aucun des deux cas on n'obtient de préaccouplement.

Il se confirme ainsi que l'isolement sexuel est réalisé précocement entre des Gammares morphologiquement très voisins; les trois formes méditerranéennes de *G. locusta* semblent donc bien devoir être considérées comme des espèces distinctes, toutes différentes des espèces décrites dans le Nord de l'Europe. Le parallélisme qu'on peut noter entre la série *G. locusta-G. salinus-T. zaddachi* de cette dernière région, et la série *G. massiliensis-G. intermedius-G. camarguensis* de Méditerranée occidentale n'est pas total. En effet, *G. salinus* et *G. zaddachi* sont des espèces d'eaux stagnantes. Dans les eaux saumâtres de l'estuaire du Rhône ces deux espèces sont remplacées par un Gammare du groupe *G. pungens* encore non décrit en France, ce qui permet de supposer que le peuplement de l'estuaire du Rhône se serait effectué à partir des eaux douces, à l'inverse de ce qui s'est produit pour les fleuves d'Europe du Nord.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) O. Kinne, *Zool. Jahrb.*, 82, n° 5, 1954, p. 405-424.

(2) P. Rancurel, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 955, 1949, p. 1-10.

(3) R. Margalef, *P. Inst. Biol. Apli*, 9, 1951, p. 258-269.

*(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille.)*

BIOCHIMIE. — *Influence de la carence en riboflavine sur les protéines sériques du Rat blanc.* Note (*) de Mmes **Yvette Jacquot-Armand**, **Francine Gaudin-Harding**, MM. **Jean-Claude Blum** et **Georges A. Boffa**, présentée par M. Fontaine.

Chez le Rat, la carence expérimentale en riboflavine s'accompagne d'une diminution des protéines sériques, partiellement imputables à la réduction des ingérés. L'hypoprotéinémie de carence proprement dite affecte l'ensemble des fractions sériques à l'exception de la fraction γ-globulinique dont le pourcentage est plus élevé chez les rats carencés.

Chez le Rat, la carence en vitamine $B_2$ (ou ariboflavinose) provoque diverses perturbations métaboliques parmi lesquelles un trouble du métabolisme du tryptophane [(1), (2), (6)]. Des altérations des cellules sanguines ont été également signalées [(3), (4)]. Cette Note se rapporte à l'étude du retentissement de cette carence sur les protéines sériques de cet animal.

Dans un premier temps, nous avons recherché les éventuelles variations quantitatives des protéines sériques chez les animaux carencés. Dans un deuxième temps, nous nous sommes demandés quel pourrait être le rôle de cette carence dans l'apparition de la dysglobulinémie observée chez certains rats porteurs d'hépatome (10).

*Matériel et protocole expérimental.* — De jeunes rats de souche Wistar (5) soumis à des régimes synthétiques sont répartis en lots homogènes. Un premier groupe de 29 rats a subi pendant 35 jours un régime privé de riboflavine. Six sujets de ce groupe ont reçu une dose quotidienne complémentaire d'isoriboflavine. Un second groupe de 22 rats servant de témoins a reçu, pendant le même temps, un régime équilibré complet. Seize sujets de ce groupe ont reçu ce régime *ad libitum* et six autres, ce même régime complet en quantité égale à celle consommée par les rats carencés correspondants (régime complet limité).

Le contrôle de la carence fut assuré chez chacun des animaux par trois critères : la croissance pondérale; la mise en évidence, par chromatographie sur papier (6), d'acide xanthurénique et d'acide anthranilique dans les urines après surcharge en tryptophane; le dosage microbiologique (7) de la riboflavine sérique (teneurs moyennes : 0,100 μg/ml chez les rats témoins *ad libitum*, 0,046 μg/ml chez les rats carencés).

Le dosage des protéines sériques globales a été réalisé par spectrophotométrie à 290 mμ et celui des fractions obtenues par électrophorèse sur rideau avec élution continue, par réfractométrie (8).

L'analyse des sérums et des fractions ainsi obtenues a été effectuée par électrophorèse sur papier, en gélose, en gel d'amidon et par immunoélectrophorèse, selon des modalités précédemment décrites (9).

*Influence de la carence sur les protéines sériques.* — Le tableau I rapporte les résultats de deux expériences successives qui ne sont pas strictement comparables entre elles.

TABLEAU I.

*Teneur moyenne en protéines totales du sérum* (g/l).

| Numéro de l'expérience. | Régime. Complet | | Carencé en $B_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | *ad libitum.* | limité. | sans addition. | + isoriboflavine. |
| 1 | 53,6 | - | 46,6 | 43,8 |
| 2 | 53,1 | 42,4 | 38,4 | - |

Les rats carencés présentent une hypoprotéinémie notable paraissant accentuée par l'addition au régime carencé, d'isoriboflavine (expérience n° 1). Toutefois la seule limitation des ingérés (régime complet limité) suffit à provoquer une hypoprotéinémie du même ordre.

Le tableau II indique que cette hypoprotéinémie est globale et ne résulte pas de l'effondrement d'une fraction protéique particulière. On ne voit pas, dans le lot carencé, d'anomalies majeures dans la répartition des protéines sériques, en dehors d'une augmentation des γ-globulines allant de pair avec une légère diminution des β-globulines.

TABLEAU II.

*Répartition des protéines sériques* (en % des protéines totales).

| Fractions. | Régime complet. | carencé en $B_2$. |
|---|---|---|
| Albumine + $\alpha_1$ | 57 | 56 |
| $\alpha_2$-globuline | 7,3 | 7,2 |
| $\alpha_3$-globuline | 6,1 | 6,9 |
| β-globuline | 13,4 | 11,4 |
| γ-globuline | 15,9 | 18,4 |

L'augmentation des γ-globulines, mesurée par l'évaluation planimétrique des fractions électrophorétiques sur papier, est ici peu importante (de l'ordre de 12 %); cependant les différences entre les groupes témoins et carencés sont significatives (niveau $P = 0,01$ par test $t$).

Le dosage des protéines réalisé sur les éluats obtenus par électrophorèse préparative sur rideau ([8]) montre une augmentation beaucoup plus importante du pourcentage des γ-globulines chez les rats carencés, augmentation qui ne se manifeste pas chez les animaux placés au régime complet limité. Les valeurs moyennes sont les suivantes en pour 100 des protéines totales : 5,6 % avec le régime complet *ad libitum*, 4,9 % avec le régime complet limité, 12,4 % avec le régime carencé en $B_2$ (avec ou sans isoriboflavine). Le pourcentage de l'albumine n'est pas modifié par la carence. Ces dernières déterminations n'ont pas été faites individuellement mais sur le mélange des sérums des animaux de chaque groupe.

A l'occasion de ces expériences de fractionnement du sérum, nous avons cherché à localiser l'activité vitaminique $B_2$ dans les différentes élutions, en employant la méthode microbiologique. Ces expériences préliminaires montrent que presque toute, sinon toute, la riboflavine du sérum est fixée sur les protéines. Aucune des fractions protéiques isolées n'est dépourvue d'un certain pouvoir de liaison. Cependant le maximum d'activité vitaminique rapporté au poids des protéines se retrouve dans les globulines, surtout au niveau des $\gamma$ et des $\beta$-globulines.

*Rapport de la carence $B_2$ et de la dysglobulinémie $\alpha_2$ de certains rats porteurs d'hépatome.* — Dans une note antérieure [10] nous avons montré chez le rat porteur d'hépatome ascitique type Zajdela, l'existence d'une dysglobulinémie de nature $\alpha_2$-globulinique (globuline $\alpha_{2II}$). Ces tumeurs expérimentales sont obtenues par des régimes au jaune de beurre, appauvris en protéines et en riboflavine [11]. Nous avons recherché si, à côté des facteurs carcinogénétiques, l'action propre de la carence en riboflavine influençait l'apparition dans le sérum de la dysglobulinémie $\alpha_2$. Nos expériences montrent qu'il n'en est rien et que la globuline $\alpha_{2II}$, recherchée à la fois par électrophorèse en gel d'amidon et par immunoélectrophorèse [12] (immunsérum contenant l'anticorps anti-$\alpha_{2II}$), est absente du sérum des rats carencés.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) C. C. PORTER, I. CLARK et R. H. SILBER, *Arch. Biochem.*, 18, 1948, p. 339.
(2) L. M. HENDERSON, I. M. WEINSTOCK et C. B. RAMASARMA, *J. Biol. Chem.*, 189, 1951, p. 19.
(3) W. M. DOCTOR, *Blood*, 14, 1959, p. 1244.
(4) K. F. WERTMAN et P. S. SYPHERD, *J. Immun.*, 85, 1960, p. 511.
(5) Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. (Gif-sur-Yvette).
(6) F. CHARCONNET-HARDING, C. E. DALGLIESH et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 513.
(7) E. F. SNELL et F. M. STRONG, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 1939, p. 436.
(8) Y. JACQUOT-ARMAND, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 47.
(9) G. A. BOFFA et J. M. FINE, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 7, 1962, p. 813 et 822.
(10) G. A. BOFFA, J. M. FINE et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 802.
(11) R. MONIER, F. ZAJDELA, P. CHAIX et J. F. PETIT, *Cancer Research*, 19, 1959, p. 927.
(12) J. M. FINE, G. A. BOFFA et F. ZAJDELA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1045.

(*Laboratoire de Biophysique, Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e,
Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise
et Laboratoire d'Immunochimie, Centre National de Transfusion Sanguine, 6, rue Alexandre-Cabanel, Paris, 15e.*)

ENZYMOLOGIE. — *Dérépression coordonnée de la lysine-aspartokinase et de la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase, chez* Escherichia coli [1]. Note [*] de

MM. **Georges N. Cohen**, **Jean-Claude Patte** et **John Boezi**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La lysine-aspartokinase et la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase, enzymes de la chaîne de biosynthèse de la lysine, sont réprimées par cet aminoacide chez *Escherichia coli*. La limitation de la croissance d'un mutant auxotrophe par la lysine entraîne une dérépression coordonnée des deux enzymes étudiées, dont le niveau augmente d'environ 60 fois.

*Escherichia coli* (souche K 12, HfrH) possède deux aspartokinases distinctes, l'une rétro-inhibée par la lysine (lysine-aspartokinase), l'autre par la thréonine (thréonine-aspartokinase) [2]. L'addition de L-lysine au milieu de culture réprime la synthèse de la lysine-aspartokinase d'une manière pratiquement totale [2].

Le présent travail montre que la répression à laquelle est sujette cette aspartokinase affecte également l'enzyme suivante de la chaîne de biosynthèse, la semi-aspartaldéhyde-déshydrogénase. La répression obtenue est de l'ordre de 50 %, c'est-à-dire que les bactéries cultivées en présence de lysine possèdent environ deux fois moins de déshydrogénase que celles cultivées en milieu minimal.

Les observations faites sur le type sauvage sont résumées dans le tableau I (*a*).

Cependant, les quantités d'enzyme synthétisées en culture sur milieu sans lysine peuvent ne pas représenter les niveaux maximaux possibles si la concentration de la lysine endogène est suffisante pour réprimer la synthèse des deux enzymes. Nous avons pu démontrer ce dernier point en limitant l'apport de lysine exogène à un mutant exigeant cet aminoacide pour sa croissance.

Nous avons obtenu par recombinaison un double mutant $DAP^{-}Lys^{-}$. La croissance de ce double mutant (Gif 21) a été limitée par la lysine de deux façons différentes : *a*. par culture sur ε-N-formyl-L-lysine, composé lentement utilisable; *b*. en chemostat. Nous nous sommes inspirés respectivement des travaux de Ames et Garry [3] avec la formylhistidine, et de Gorini et Maas [4] sur la dérépression de l'ornithine transcarbamylase par limitation d'arginine en chemostat.

La synthèse des deux enzymes étudiées est très fortement déréprimée par la limitation en lysine, comme le montrent les tableaux I (*b*) et II. En appliquant l'équation

$$A_s = E_{max}(1 - e^{-\alpha t})$$

(où $A_s$ représente l'activité spécifique au temps $t$, $E_{max}$ l'activité spécifique de bactéries totalement déréprimées, et $\alpha$ la constante tirée de l'équation

de la croissance exponentielle $dN/dt = \alpha N$, N étant le nombre de bactéries), on peut déduire l'activité spécifique maximale représentant le potentiel biosynthétique de *E. coli* K 12 pour les enzymes condisérées : 0,187 μmoles d'aspartohydroxamate formé par minute et par milligramme de protéine pour la lysine-aspartokinase; et 11,2 moles de TPN réduit par minute et par milligramme de protéine pour la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase.

TABLEAU I.

*Répression et dérépression de la lysine-aspartokinase et de la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase.*

| Souche. | Additions au milieu de culture. | Activités enzymatiques. Aspartokinase-lysine. | ASA-déshydrogénase. | Rapport des activités spécifiques. |
|---|---|---|---|---|
| (*a*) K 12 HfrH... | 0 | 0,011 | 0,385 | – |
| | L-lysine $2.10^{-4}$ M | 0 | 0,198 | – |
| (*b*) Gif 21....... | DAP $2,5.10^{-5}$ M + L-lysine $2.10^{-4}$ M | 0 | 0,200 | – |
| | DAP $2,5.10^{-5}$ M + ε-N-formyl-L-lysine (*) $2.10^{-4}$ M | 0,163 | 9,15 | 0,017 |

Les cultures ont été effectuées en milieu synthétique agité additionné de glucose à 2 ‰ et de thiamine à 0,5 μg/ml, à 37°C. La formyl-lysine a été stérilisée par filtration. Les bactéries ont été lavées avec du tampon TRIS M/100, pH 7,6 contenant du β-mercaptoéthanol M/100 et du magnésium Titriplex $2.10^{-3}$ M, extraites dans le même tampon par disruption sonique (Raytheon, 10 kc). Les débris sont éliminés par centrifugation à 15 000 r. p. m. L'aspartokinase-lysine représente la fraction inhibable par la L-lysine $10^{-2}$ M et est dosée selon [2]. Les unités sont exprimées en micromoles d'aspartohydroxamate formé par minute et par milligramme de protéine. L'ASA-déshydrogénase a été mesurée spectrophotométriquement par réduction du TPN à 340 mμ dans les conditions suivantes : TPN = $8.10^{-4}$ M; NaCl : 0,12 M; diéthanolamine, pH 9 0,03 M; phosphate de potassium, pH 9 0,01 M; ASA : $3.10^{-4}$ M. Les unités sont exprimées en micromoles TPN réduit par minute et par milligramme de protéine. Les protéines sont dosées par la méthode au biuret.

(*) Le temps de doublement sur formyl-lysine est de 8 h.

TABLEAU II.

*Dérépression coordonnée de l'aspartokinase-lysine et de la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase par croissance du mutant* Gif 21 (DAP⁻Lys⁻) *en chemostat.*

| Temps de prélèvement (mn). | Activités enzymatiques. Lysine-aspartokinase. | ASA-déshydrogénase. | Rapport des activités spécifiques. |
|---|---|---|---|
| 0 .......................... | 0 | 0,161 | – |
| 205 (effluent) ................. | 0,060 | 3,73 | 0,016 |
| 355 » ................. | 0,069 | 4,86 | 0,014 |
| 550 » ................. | 0,102 | 5,95 | 0,017 |
| 655 » ................. | 0,109 | 6,99 | 0,016 |
| 655 (chemostat) .............. | 0,130 | 7,78 | 0,017 |

Le temps de génération était de 550 mn. La concentration de lysine dans le milieu était de $2.10^{-5}$ M, celle de DAP de $2,5.10^{-5}$ M. Les deux enzymes ont été mesurées dans les effluents du chemostat prélevé aux temps indiqués et dans le chemostat lui-même en fin d'expérience. Volume de la culture : 1 000 ml. Pour les conditions d'obtention des extraits et la mesure des activités enzymatiques, *voir*, tableau I.

L'examen de la deuxième colonne du tableau II montre que la dérépression des deux enzymes est coordonnée, c'est-à-dire que le rapport des activités spécifiques des deux enzymes reste sensiblement constant au cours de la dérépression en chemostat. Ceci semble indiquer soit que les deux gènes de structure correspondants appartiennent à un même opéron ([5]), soit qu'ils dépendent de deux opérateurs identiques topographiquement distincts. Nous avons pu localiser le gène de structure correspondant à la semi-aspartaldéhyde déshydrogénase (mutant Hfr 476 ([6]) exigeant la thréonine, la méthionine et l'acide diaminopimélique) qui est lié au marqueur streptomycine du chromosome de *E. coli* K 12; l'existence de deux aspartokinases distinctes rend malheureusement difficile la sélection d'un mutant négatif pour la lysine-aspartokinase.

Rappelons que la décarboxylase de l'acide diaminopimélique est également réprimée par la lysine ([7]). L'étude de la régulation des six autres enzymes de la chaîne de biosynthèse de la lysine est en cours ([8]).

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) Sigles utilisés : Lys, lysine; DAP, acide méso-diaminopimélique; ASA, semi-aspartaldéhyde; TRIS, tri-(hydroxyméthyl) aminométhane.

([2]) E. R. STADTMAN, G. N. COHEN, G. LE BRAS et H. DE ROBICHON SZULMAJSTER, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2033-2038.

([3]) B. N. AMES et B. GARRY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 45, 1959, p. 1453-1461.

([4]) L. GORINI et W. K. MAAS, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 208-209.

([5]) F. JACOB et J. MONOD, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318-356.

([6]) J. C. PATTE, J. BOEZI, G. LE BRAS et G. N. COHEN, manuscrit en préparation.

([7]) J. C. PATTE, T. LOVINY et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 58, 1962, p. 359-360.

([8]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la National Science Foundation en dehors de subventions françaises.

(*Laboratoire d'Enzymologie, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

VIROLOGIE. — *Contribution à l'étude du virus héréditaire de la Drosophile. Cinétique de l'accumulation du virus infectieux dans une mouche stabilisée.* Note (*) de M. **Jean-Claude Bregliano**, présentée par M. Roger Gautheret.

On sait [1] qu'il existe deux types de relations possibles entre le virus σ et son hôte. L'un d'eux, appelé état stabilisé, correspond à une association symbiotique transmise régulièrement par hérédité maternelle.

Le processus d'accumulation du virus infectieux dans les mouches stabilisées avait déjà été étudié [2]. L'auteur avait distingué une phase d'augmentation régulière du nombre de particules virales infectieuses et une phase pendant laquelle le rendement viral reste plus ou moins constant; cette dernière appelée plateau se prolonge jusqu'à la fin de la vie de la mouche.

Cette étude ayant été faite à un moment où le polymorphisme du virus σ était encore ignoré, le matériel utilisé ne pouvait être que très hétérogène et nous avons pensé qu'il serait utile de reprendre la question en utilisant une souche de Drosophiles stabilisées propageant un seul type de virus ou tout au moins un type très majoritaire.

*Matériel et technique.* — D'une lignée de mouches stabilisées depuis peu nous avons isolé une unique femelle et nous avons mis une cinquantaine de ses filles dans un pondoir en leur adjoignant des mâles sans virus.

La disposition du pondoir utilisé permet de recueillir aisément, au moment choisi, des échantillons d'œufs contemporains en perturbant au minimum les femelles pondeuses. La ponte de celles-ci va donc se continuer régulièrement au rythme maximal pendant toute la durée de l'expérience. Les lots d'œufs âgés de 6 h et les larves âgées de 48 h sont issus d'une ponte recueillie dans un intervalle de 2 h; leur âge est donc connu à 1 h près. Dans le but d'assurer une parfaite contemporanéité des lots de 6 h, une précaution supplémentaire a été prise : les œufs ont été déchorionnés dans une solution d'hypochlorite de sodium et observés à la loupe binoculaire pour éliminer à coup sûr ceux qui étaient trop âgés. Cette observation a d'ailleurs révélé que la grande majorité étaient bien au stade attendu (invagination proctodéale), 2 à 5 % seulement avaient dépassé ce stade. Les lots âgés de 4 jours et au-delà ont été recueillis dans un intervalle de 6 h et les individus broyés ont été choisis suivant leur aspect morphologique pour éliminer dans une certaine mesure les écarts interindividuels dans le rythme de développement. Cet aspect morphologique est la taille lorsqu'il s'agit des larves, et la coloration de l'œil et des téguments lorsqu'il s'agit des pupes. Les individus ont été broyés seuls ou par groupes et leur contenu en virus infectieux déterminé par la méthode usuelle de dosage [2].

Les résultats obtenus sont rapportés sur le graphique présenté; en abscisses figure l'âge des lots d'individus broyés et en ordonnées

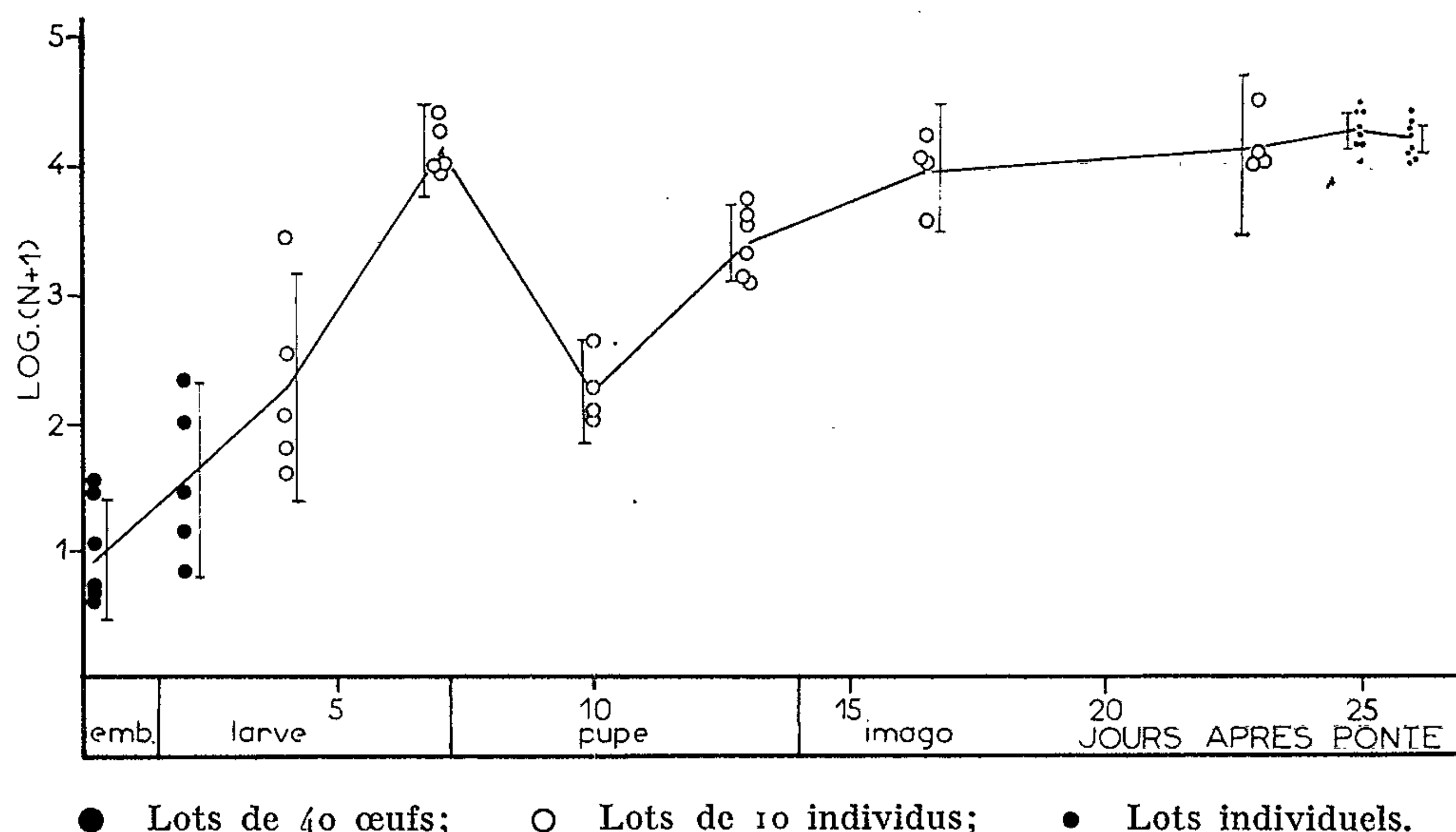
log(N + 1), N représentant le nombre moyen d'unités infectantes fournies par un individu.

*Résultats.* — Nous voyons qu'il est possible de distinguer plusieurs phases très nettes dans l'accumulation du virus infectieux :

1° Un accroissement à peu près régulier depuis l'âge de 6 h jusqu'à la fin de la vie larvaire;

2° Une diminution très sensible dans les premiers jours de la période nymphale;

3° Un nouvel accroissement qui aboutit chez l'imago à un plateau dont le niveau rejoint sensiblement le rendement atteint à 7 jours.




● Lots de 40 œufs; ○ Lots de 10 individus; • Lots individuels.

Ces résultats ont été retrouvés dans une étude analogue faite sur une souche virale tout à fait différente; on peut donc penser qu'ils sont généraux pour tous les types de virus σ.

L'essentiel des faits décrits par N. Plus [2] a donc été retrouvé, notamment l'accumulation lente de virus infectieux au cours de la vie larvaire et l'existence d'un plateau chez l'imago. Cependant, un point qui n'avait pas été remarqué précédemment apparaît ici très nettement : il s'agit de la diminution que subit la quantité de virus infectieux durant la nymphose.

On sait que cette période correspond pour l'hôte à une histolyse des tissus spécifiquement larvaires et à une reprise de l'activité mitotique, notamment dans les disques imaginaux. Cette activité était pratiquement nulle depuis le stade 24 h après la ponte. On peut donc penser que la baisse du rendement viral est liée à ces remaniements histologiques. Deux mécanismes distincts pourraient intervenir : d'une part, la destruction de particules mûres lors de l'histolyse des tissus larvaires; d'autre part, la réabsorption par les cellules nouvellement formées d'une certaine quantité de virions

libres : ceux-ci seraient à l'origine d'un nouveau cycle de multiplication. Si cette interprétation est juste, on est conduit à penser que la signification du plateau observé chez l'imago est liée à l'absence d'activité mitotique et d'accroissement cellulaire. Contrairement aux observations publiées antérieurement, le régime plateau ne s'installe véritablement que lorsque la mouche a subi la métamorphose imaginale.

L'existence pendant la période nymphale d'une tendance à la diminution du rendement viral explique les résultats obtenus par M. Th. de Lestrange (3) : le chauffage à 30°C qui a toujours pour résultat global d'entraîner une disparition momentanée de virus infectieux contenu dans les mouches est particulièrement efficace lorsque ce sont des pupes qui sont chauffées.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) L'HÉRITIER, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 511-526.

(2) N. PLUS, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 88, 1954, p. 248-293.

(3) M. T. DE LESTRANGE, *Thèse*, 1963 (sous presse).

*(Laboratoire de Biologie générale.*
*Faculté des sciences de Paris. Centre d'Orsay.)*

IMMUNOLOGIE. — *Mesure de l'immunité antiaphteuse post-vaccinale du Bœuf, par épreuve sur le Cobaye.* Note (*) de MM. **Félix Lucam**, **Maurice Fedida** et **Guy Dannacher**, transmise par M. Gaston Ramon.

Les méthodes d'appréciation de l'efficacité des vaccins antiaphteux par épreuve sur le Cobaye, utilisées jusqu'à présent, n'ont pas permis de déduire, de leurs résultats, le degré d'immunité qu'un vaccin donné est susceptible de conférer au Bœuf [(1) à (4)].

Une telle déduction ne pouvait être possible en effet que si, quelle que soit l'efficacité des vaccins, un rapport constant avait été préalablement mis en évidence entre la grandeur de l'immunité provoquée chez le Bœuf et la grandeur d'une réaction post-vaccinale convenablement choisie, provoquée chez le Cobaye.

Nous allons montrer que ce rapport existe.

Nous choisissons comme méthode de référence, pour la mesure de l'immunité post-vaccinale du Bœuf, celle de l'indice de protection K [(5), (6)]. Elle nous permet, en effet, de connaître, pour un vaccin donné, le pourcentage minimal de bovins qui seront protégés contre une infection naturelle ou expérimentale.

Nous choisissons comme réaction post-vaccinale chez le Cobaye, la grandeur de l'immunité conférée par le vaccin dans cette espèce et que nous exprimons par un « indice de protection C ». Cet indice est déterminé pour chaque type de virus, de la manière suivante. Quatre groupes de sept cobayes, d'un poids moyen de 400 g environ, reçoivent par voie sous-cutanée 0,5 ml de vaccin antiaptheux trivalent; trois semaines plus tard, tous les cobayes de chaque groupe reçoivent, dans une patte, par voie intra-dermoplantaire, 0,5 ml d'une dilution de virus adapté au cobaye, les dilutions choisies étant $10^{-3}$, $10^{-4}$, $10^{-5}$ et $10^{-6}$. Soixante-douze heures plus tard, on considère un cobaye comme « ayant généralisé » s'il montre, en plus de l'aphte primaire, un ou plusieurs aphtes secondaires. On compte alors, dans chaque groupe, le nombre de cobayes « ayant généralisé » et « n'ayant pas généralisé », et l'on établit, par la méthode de Reed et Muench, la dose de virus généralisante à 50 % chez les cobayes vaccinés et qu'on indique $VG_{50}$. De la même manière, on établit à l'aide des mêmes dilutions virulentes, la dose généralisante à 50 % pour cobayes témoins, qu'on indique $TG_{50}$, et qu'on considère, par définition, comme « l'unité infectieuse généralisante ».

Dès lors le rapport

$$C = \frac{VG_{50}}{TG_{50}}$$

indique le nombre d'unités infectieuses généralisantes nécessaire pour provoquer 50 % de généralisations chez les cobayes vaccinés. Plus ce

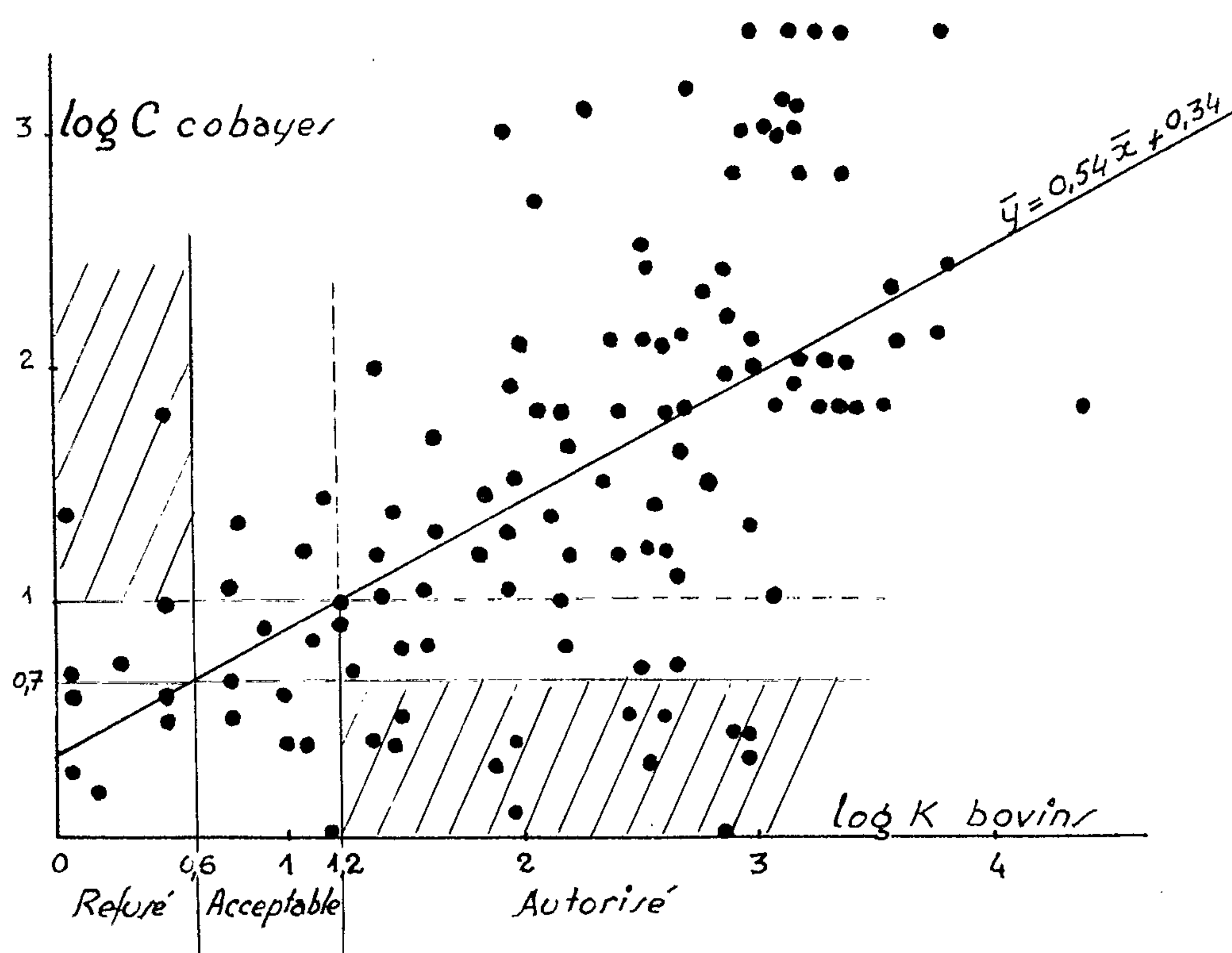
rapport est grand plus l'immunité est grande puisqu'il faut davantage de virus pour la vaincre, et inversement. Nous avons donc là un « indice de protection C » pour le Cobaye, comparable à l' « indice de protection K » pour le Bœuf.

La vérification de l'existence d'un rapport existant entre K et C est effectuée au moyen de l'expérience suivante.

On détermine, pour 40 lots de vaccins trivalents d'efficacité variable, et pour chaque valence vaccinale, les valeurs de K et de C.

Sur le diagramme de dispersion (tableau I) les premières sont portées en abscisses, les secondes en ordonnées.

TABLEAU I.




L'analyse statistique des 120 points du diagramme de dispersion met en évidence l'existence du rapport cherché, puisque le coefficient de corrélation qui s'établit à 0,53 est satisfaisant et que la droite de régression a un coefficient angulaire égal à 0,54. A la gamme des grandeurs de C correspond donc une gamme des grandeurs de K, sensiblement de même ordre. Le tableau II montre, en particulier les valeurs de C qu'il convient tout spécialement de retenir parce qu'elles correspondent à celles de K qui nous ont permis de classer les vaccins.

TABLEAU II.

| Valeurs de C. | Valeurs de K. | Valeurs de vaccins. |
|---|---|---|
| $C < 10^{0,7}$ | $K < 10^{0,6}$ | Protection < 50 % : inefficace |
| $10^{0,7} \leqq C < 10^{1}$ | $10^{0,6} \leqq K < 10^{1,2}$ | » : 65 à 75 % : acceptable |
| $10^{1} \leqq C$ | $10^{1,2} \leqq K$ | » > 75 % : efficace |

Notons cependant que 12,5 % des valeurs de C ne peuvent être classées suivant les normes du tableau I; dans 1,5 % des cas on a $C > 10^{1}$ pour $K < 10^{0,6}$ et dans 11 % des cas on a $C < 10^{0,7}$ pour $K > 10^{1,2}$ (zones en hachure du diagramme de dispersion).

*Conclusions.* — Un « indice de protection C » est établi chez le Cobaye, qui caractérise la grandeur de l'immunité post-vaccinale dans cette espèce. Il est l'homologue de l' « indice de protection K » antérieurement établi pour le Bœuf. Quelle que soit l'efficacité des vaccins, il existe un rapport constant entre les variations de C et de K. Il s'ensuit que la détermination de C sur le Cobaye permet de mesurer l'immunité antiaphteuse post-vaccinale du Bœuf.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) C. T. ROSENBUSCH et A. C. CARDARELLI, *Congrès argentin Fièvre aphteuse*, Buenos-Aires, 14-16 mai 1957.

(2) S. RIVENSON, *Bull. Off. Internat. Epizoot.*, 53, 1960, p. 679.

(3) B. UBERTINI, L. NARDELLI, A. DAL PRATO, G. PANINA et G. SANTERO, *Bull. Off, Internat. Epizoot.*, 53, 1960, p. 1307.

(4) A. F. OLECHNOWITZ, A. HEINIG et CHR. LUDWIG, *Arch. Exp. Veterinärmed.*, 16. 1962, p. 433.

(5) F. LUCAM et M. FEDIDA, *Bull. Off. Internat. Epizoot.*, 53, 1960, p. 743.

(6) F. LUCAM et M. FEDIDA, *Bull. Acad. Vet.*, 34, 1961, p. 371.

(*Laboratoire de Virologie animale,*
2, *quai Chauveau et* 236, *rue des Culattes, Lyon.*)

IMMUNOLOGIE. — *Présence d'anticorps anti-acide ribonucléique dans les sérums humains et dans ceux d'animaux non immunisés.* Note (*) de MM. **Emanoil Barbu** et **Jean-Pierre Dandeu**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide polyinosinique permet de mettre en évidence la présence d'anticorps anti-RNA dans les sérums. Certains sérums humains contiennent une quantité plus importante de ces anticorps mais la signification de ce fait n'est pas encore établie.

La présence d'anticorps anti-RNA dans le sérum des animaux immunisés à l'aide de ribosomes a été révélée grâce au précipité spécifique qui se forme lorsqu'on ajoute du RNA à ces anti-sérums [(1), (2)]. L'hétérogénéité de ces anticorps a été mise en évidence par épuisements successifs des anti-sérums à l'aide de divers polyribonucléotides de synthèse (3).

Nous montrons ici que lorsqu'on ajoute à ces antisérums de l'acide polyinosinique « Poly I » (Miles Chemicals Company, U. S. A.) on obtient une quantité plus importante de protéines dans les précipités spécifiques que celle qu'on obtient avec du RNA ou d'autres polyribonucléotides (polyadénylique, polycytidylique, polyuridylique).

A l'aide du « Poly I » on provoque la précipitation de protéines même dans les sérums des animaux non immunisés, mais dans ce dernier cas la quantité de protéines précipitées est beaucoup plus faible.

Le tableau indique (en microgrammes) la quantité de protéines dans les précipités obtenus lorsqu'on ajoute à 1 ml de sérum, 0,2 ml de solutions neutres de « Poly I » à différentes concentrations. Nous pouvons faire les constatations suivantes :

L'addition de « Poly I » aux sérums humains provoque la formation d'un précipité protéique. La quantité de protéines précipitées est plus importante dans le sérum de certains malades, que dans ceux de certains sujets normaux, mais nous n'avons pas encore étudié un nombre suffisant de cas pour établir une relation significative.

Les sérums des animaux non immunisés (chevaux, moutons, lapins, rats) contiennent également des protéines capables de précipiter en présence de « Poly I ».

Au cours de l'immunisation des animaux à l'aide de ribosomes la quantité de protéines précipitées en présence de « Poly I » augmente considérablement, comme on le constate dans le cas du cheval 482 (immunisé à l'aide de ribosomes de *Proteus vulgaris*) pour lequel nous avons étudié différentes prises de sang au cours de l'immunisation.

La précipitation de protéines sériques à l'aide de « Poly I » présente quelques particularités :

*a*. La quantité de protéines précipitées en excès de « Poly I » reste constante ou diminue très peu même pour des concentrations de l'ordre

TABLEAU I.

*Microgrammes de protéines précipitées à l'aide de « Poly I » pour* 1 ml *de sérum.*

| Nature des sérums. | | Microgrammes de « Poly I » ajouté par millilitre de sérum. 62. | 125. | 250. | 500. | 1000. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sérums humains (normaux ?). | Nel | 13 | 26 | 139 | 197 | 256 |
| | Ber | 13 | 105 | 185 | 250 | 276 |
| | Vap | 13 | 16 | 86 | 245 | 318 |
| | Fer | 0 | 26 | 132 | 236 | 322 |
| | Gau | – | 66 | 145 | 302 | 420 |
| | Rou | 39 | 119 | 230 | 284 | 450 |
| » » pathologiques. | Pal | 198 | 244 | 350 | 422 | 455 |
| | Sel | – | – | – | – | 760 |
| | Lyo | 20 | 165 | 330 | 550 | 860 |
| | Fos | – | – | – | 515 | 1 150 |
| Sérum de rat non immunisé. | 1 | – | 20 | – | – | – |
| | 2 | – | 32 | – | – | – |
| » de mouton non immunisé. | 1 | 64 | 55 | 88 | – | – |
| | 2 | 24 | 40 | 86 | – | – |
| » de lapin non immunisé. | 1 | 15 | 15 | 34 | – | – |
| | 2 | 36 | 26 | 34 | – | – |
| Sérum de lapin antiribosomes de *E. Coli* K 12 | | 304 | 342 | 480 | 520 | 540 |
| » » » de *Proteus vulgaris* | | 124 | 152 | 128 | – | – |
| » » » de *H. influenzæ* | | 46 | 90 | 184 | – | – |
| » de cheval non immunisé | | – | 138 | 150 | 218 | 265 |
| Sérum du cheval 482 avant l'immunisation, saignée du 2 juin 1961 | | 86 | 132 | 250 | 375 | 400 |
| Sérum du cheval 482 antiribosomes de *Proteus vulgaris*, saignée du 6 octobre 1961 | | 66 | 319 | 515 | 1 025 | 1 700 |
| Id., saignée du 20 avril 1962 | | 160 | 400 | 600 | 1 000 | 1 600 |
| Id., saignée du 14 novembre 1962 | | 300 | 620 | 960 | 1 650 | 2 425 |
| Sérum de cheval antibroyat de cerveau de lapin infecté par le virus de la rage | | 125 | 132 | 214 | 430 | 624 |

de 8 et 16 mg de « Poly I » par millilitre de sérum. Dans ces conditions, la quantité de « Poly I » dans les précipités ne représente que 10 à 15 % de celle ajoutée.

*b.* Les précipités obtenus contiennent en poids de 3 à 15 fois plus de protéines que de « Poly I ».

*c.* La dilution, jusqu'à 20 fois, du sérum de cheval immunisé n'entraîne pas de modification importante de ces résultats.

Les protéines récupérées à partir des précipités obtenus en présence de « Poly I », selon une méthode précédemment décrite ([3]), présentent les propriétés suivantes :

*a.* Elles migrent en électrophorèse sur papier en tampon véronal pH 8,2 vers le pôle négatf.

*b*. Elles donnent des réactions de précipitation en présence de RNA ou de polyribonucléotides de synthèse mais pas en présence de DNA.

En outre, ces protéines déposent dans le sérum par centrifugation de 15 h à 100 000 g.

Dans le cas d'animaux immunisés contre d'autres antigènes la quantité de protéines du sérum qui précipitent en présence de « Poly I » n'augmente pas comme dans le cas des animaux immunisés à l'aide de ribosomes.

Tous ces faits nous font admettre une relation étroite entre ces protéines et les anticorps anti-RNA précédemment décrits [(1), (2), (3)].

L'existence d'anticorps anti-RNA naturels semble établie; toutefois, la quantité trop importante de protéines précipitées par le « Poly I » conduit à se demander si d'autres protéines sériques ne seraient pas associées aux anticorps anti-RNA dans les précipités. En effet, le chauffage des sérums pendant 1 h à 55°C diminue de 10 à 20 % la quantité de protéines sériques précipitées en présence de « Poly I », cette diminution étant plus importante en excès d'antigène.

Ces résultats posent le problème du rôle physiologique de ces anticorps présents dans tous les sérums : S'agit-il d'un moyen non spécifique de défense de l'organisme contre le RNA de certains virus ou contre d'autres particules ribonucléoprotéiques (4) ou bien représentent-ils des auto-anticorps susceptibles d'engendrer des troubles pathologiques (5)?

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.

(2) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3157.

(3) E. Barbu et J. P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1166.

(4) J. Panijel, E. Barbu et G. Quash, Symposium de Royaumont, 1962 (*Tolérance acquise et Tolérance naturelle*, éditions du C. N. R. S., Paris, p. 307-338.

(5) M. C. Dodd, N. J. Bigley, V. B. Geyer, F. W. Mc Coy et H. E. Wilson, *Science*, 137, 1962, p. 688.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect viral au niveau de culture organotypique de cancer humain.* Note (*) de M. **Daniel Zagury**, présentée par M. Robert Courrier.

Depuis quelques années, de nombreux auteurs se sont attachés à décrire des particules virales au niveau de fragments de tumeurs malignes, grâce au microscope électronique qui permet d'aborder des structures de l'ordre de quelques angströms. Nous citerons comme exemple chez l'Homme la présence de particules virales décrites dans un ganglion lymphatique de malade atteint de leucémie myéloïde (Dmokowski en coll., 1959) ([1]) ou encore dans un cancer du sein (Smith et coll, 1960) ([2]). Les particules virales ont un aspect caractéristique. Généralement arrondies, leur diamètre est de l'ordre de $100 \pm 75$ mμ elles sont constituées d'un nucléoïde et d'une capsule périphérique, parfois, d'une double membrane; leur siège est intra- ou extracellulaire.

Depuis deux ans, nous nous sommes efforcé de rechercher systématiquement, des particules virales dans différentes tumeurs chez l'Homme. Nous avons étudié au microscope électronique des cancers digestifs prélevés au cours d'interventions chirurgicales, avant toute déconnexion vasculaire, nous avons ainsi trouvé des particules virales dans plusieurs cancers humains étudiés (Zagury, Léger, 1962) ([3]). Par ailleurs, grâce aux cultures organotypiques, de tumeurs humaines réalisées par E. et E. Wolff (1961) ([4]), nous avons pu examiner au microscope électronique des fragments de cancer humain mis en culture d'organes, parfois après plusieurs repiquages. Le Professeur Wolff nous a en effet confié des échantillons de culture de neuf cancers humains, provenant d'épithéliomas variés. Nous rapportons dans cette Note les résultats de nos recherches de particules virales au sein de ces cultures. Ces résultats ont déjà fait l'objet d'une Note préliminaire (E. et E. Wolff, Zagury, Léger, 1962) ([5]). Nous avons rencontré dans quatre tumeurs des particules virales.

Le Z 159 est une métastase hépatique de cancer digestif, mis en culture organotypique associé à du mésonéphros d'embryon de Poulet pendant 8 jours. Des particules virales y ont été trouvées, elles ont un diamètre moyen de 80 mμ et sont limitées par une membrane périphérique; à l'intérieur de cette membrane se trouve parfois un nucléoïde assez dense et, souvent, excentrique. Ces particules virales sont à l'intérieur du cytoplasme de certaines cellules (*fig.* 1). Les cellules à contenu viral sont le plus souvent altérées, avec un noyau dense et picnotique (*fig.* 2), un cytoplasme œdématié et des mitochondries parfois éclatées. Dans ce cancer, ces particules ont été également détectées au niveau des espaces extracellulaires (*fig.* 3). Ces espaces sont entourés par les membranes plasmiques cellulaires, qui présentent de petites digitations ou microvillosités.

Le Z 266 est un cancer de l'estomac, mis en culture organotypique associé à du mésonéphros d'embryon de Poulet pendant plusieurs jours. Dans cette tumeur, nous avons trouvé des particules d'apparence virale entre les cellules, dans des vacuoles intercellulaires (*fig.* 4 et 5). Dans ces vacuoles, les particules virales de diamètre moyen de 90 mμ ont un nucléoïde central dense et une capsule périphérique. Nous avons également observé, en dehors des cellules, des amas de particules agglutinées, formant des viroplasmes (Wolff et coll., 1962) ([5]).

Le Z 237 est un cancer de la vessie mis en culture organotypique associé à du mésonéphros d'embryon de Poulet pendant 15 jours, les particules virales (*fig.* 6 et 7) sont contenues dans certaines cellules à l'intérieur de vacuoles cytoplasmiques. Ces particules sont globuleuses, de diamètre moyen, de 95 mμ et leur centre est souvent clair. D'autres fois, les particules virales sont situées dans des espaces extracellulaires (*fig.* 8).

Le dernier cancer ayant montré des particules virales est une métastase hépatique d'un cancer digestif prélevé en janvier 1962 mis en culture depuis 13 mois et ayant subi 35 repiquages (E. et E. Wolff, 1963) ([6]). Nous avons examiné un premier échantillon provenant du 8e repiquage, le Z 200, et un deuxième échantillon provenant du 35e repiquage, le Hu 50 *a*.

Nous avons trouvé dans les deux échantillons des particules d'apparence virale. Ces particules apparaissent le plus souvent dans des espaces extracellulaires (*fig.* 9, 10, 11 et 12) et sont limitées par une capsule qui est souvent constituée d'une double membrane. Leur diamètre est de l'ordre de 75 mμ. On les trouve également dans le cytoplasme de quelques cellules, à l'intérieur de vacuoles. Ces particules sont parfois groupées en petits amas formant des viroplasmes (*fig.* 13).

Ainsi, l'étude ultrastructurale de cancers humains cultivés a mis en évidence des particules d'aspect viral dans quatre cas.

Nos conditions d'étude ne nous permettent pas de rattacher ces particules à une classe définie de virus, elles ne nous permettent pas non plus de préjuger de la virulence des explants.

Les particules virales se distinguent d'autres structures cellulaires ou extracellulaires. Les microvillosités apparaissent sous différentes incidences,

EXPLICATION DES FIGURES.

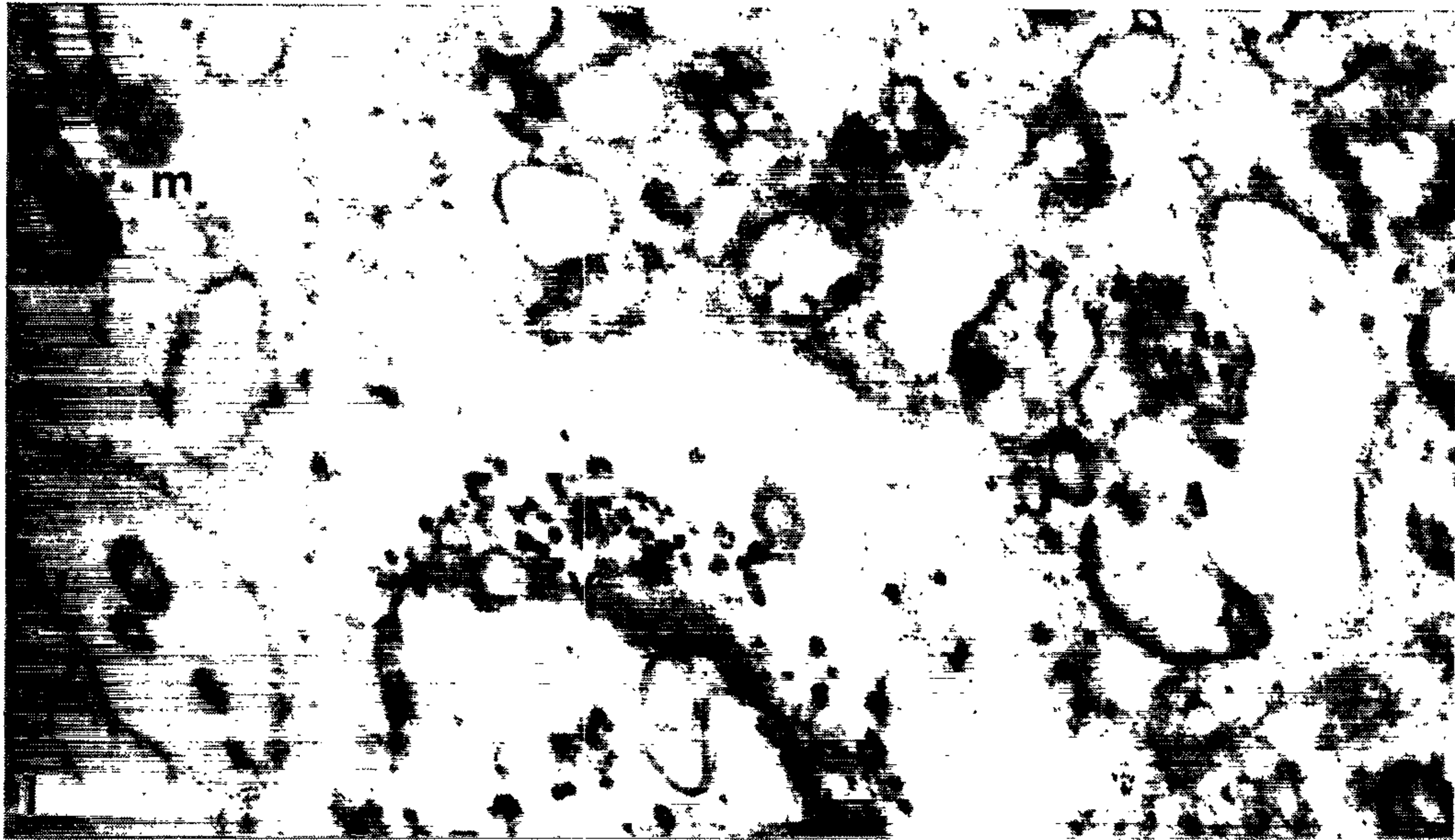
Fig. 1. — Z 159, Particules virales intracytoplasmiques; V, virus; m, mitochondrie. (G final × 21 000.)

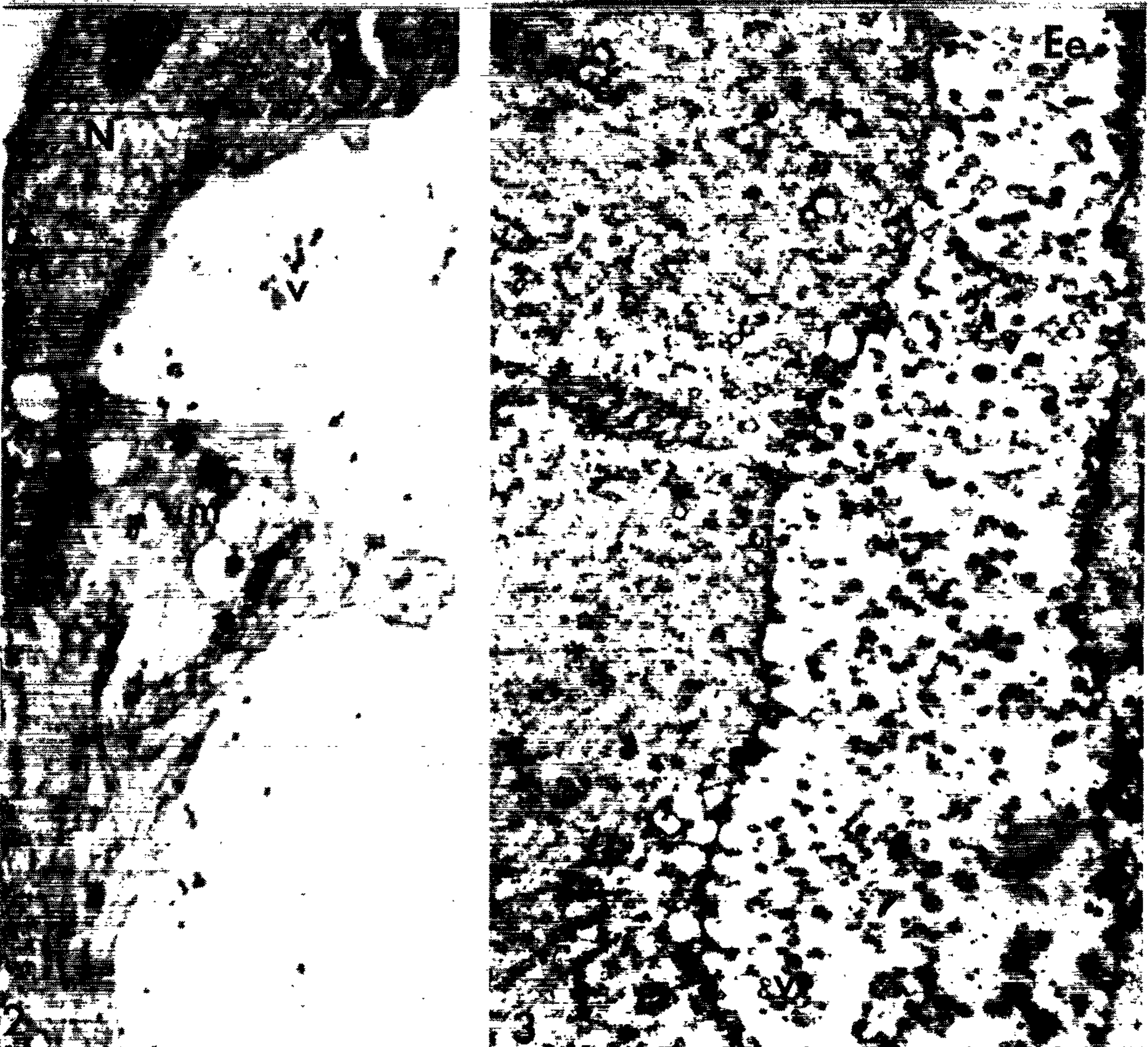
Fig. 2 et 3. — Z 159, Particules virales extracytoplasmiques; V, virus; N, noyau; m, mitochondries; E. E., espaces extracellulaires. (G final × 12 500 et 26 000.)

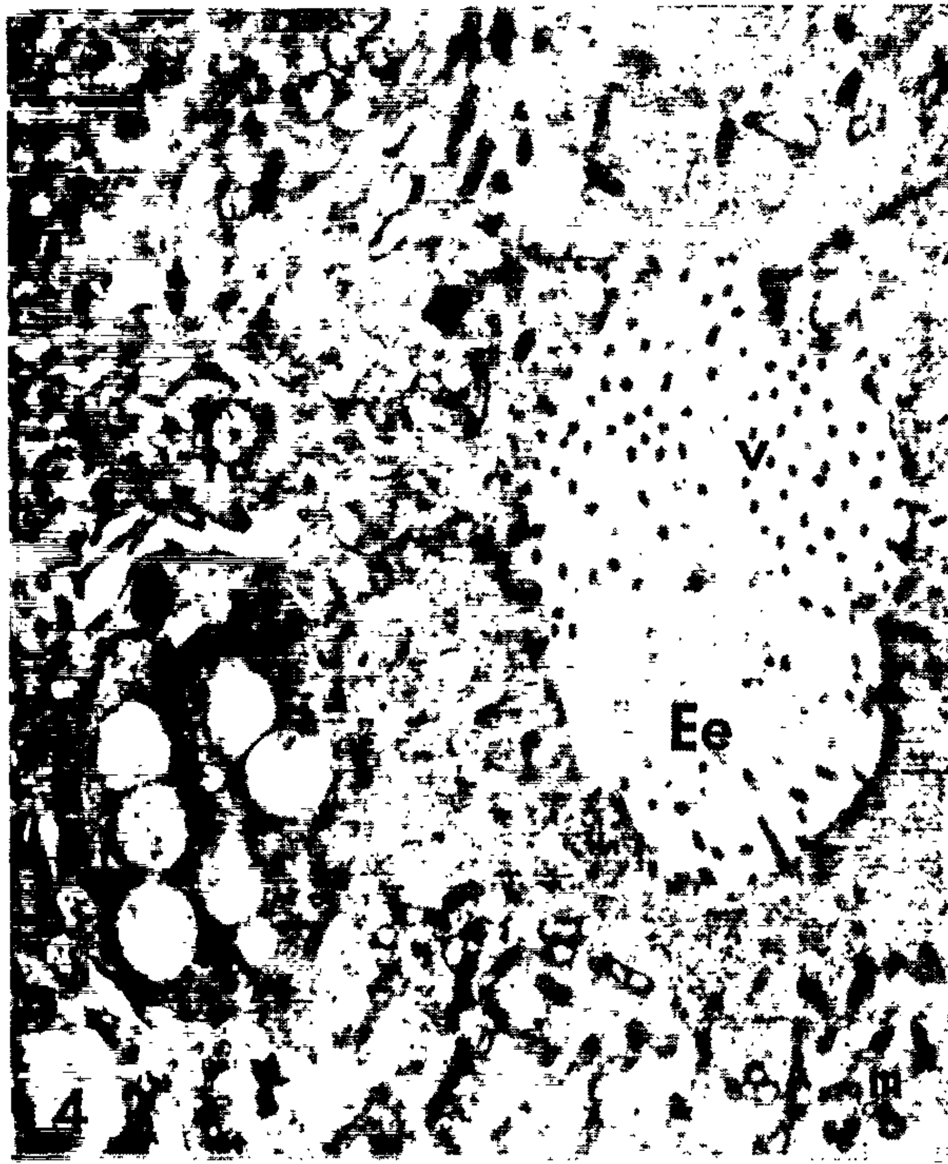
Fig. 4 et 5. — Z 266, Particules virales au niveau d'espaces extracellulaires; V, virus; D, digitations cytoplasmiques; Ee, espaces extracellulaires. (G final × 9 000 et 27 500.)

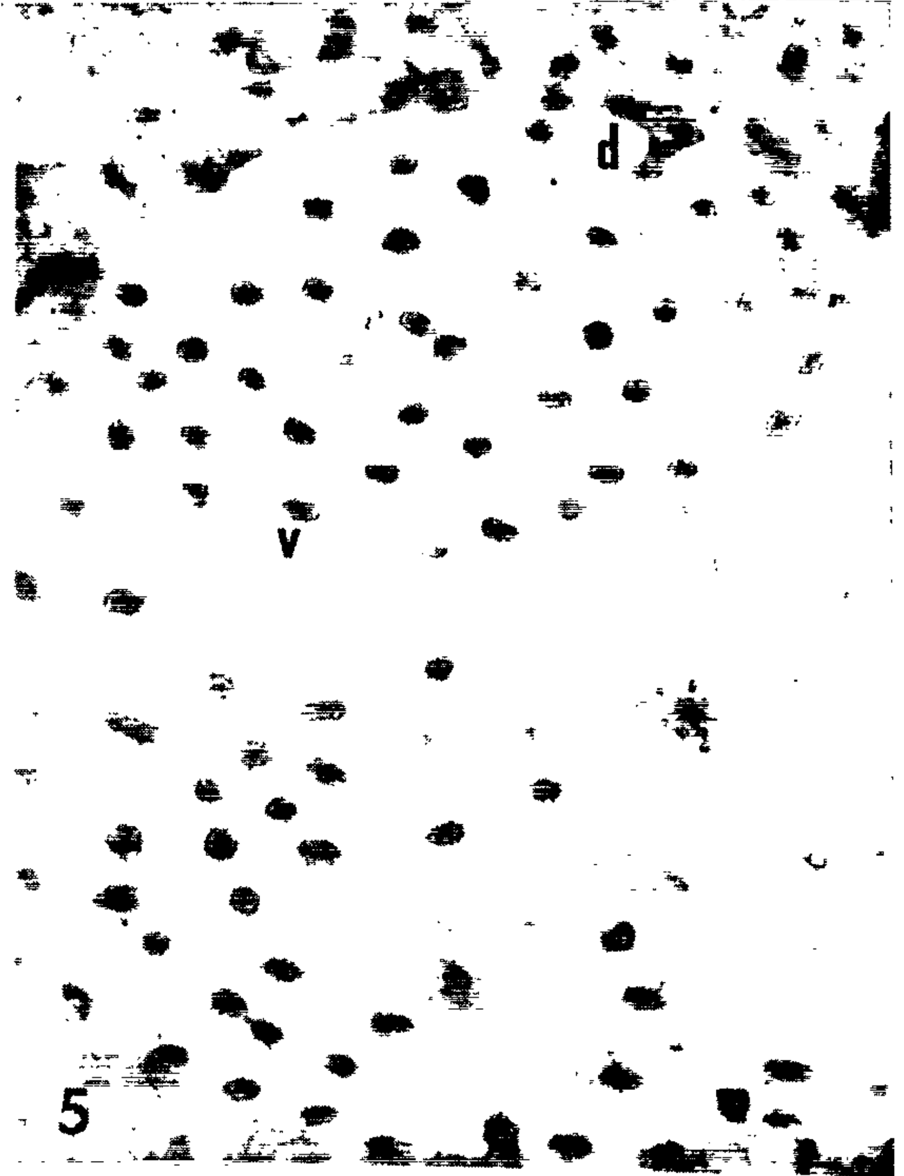
Fig. 6 et 7. — Z 237, Particules virales au niveau de vacuoles intracytoplasmiques; V, virus; N, noyau. (G × final 12 000 et 15 000.)

Fig. 8. — Z 237, Particules virales extracellulaires; V, virus; Ee, espaces extracellulaires, (G final × 35 000.)


m
1

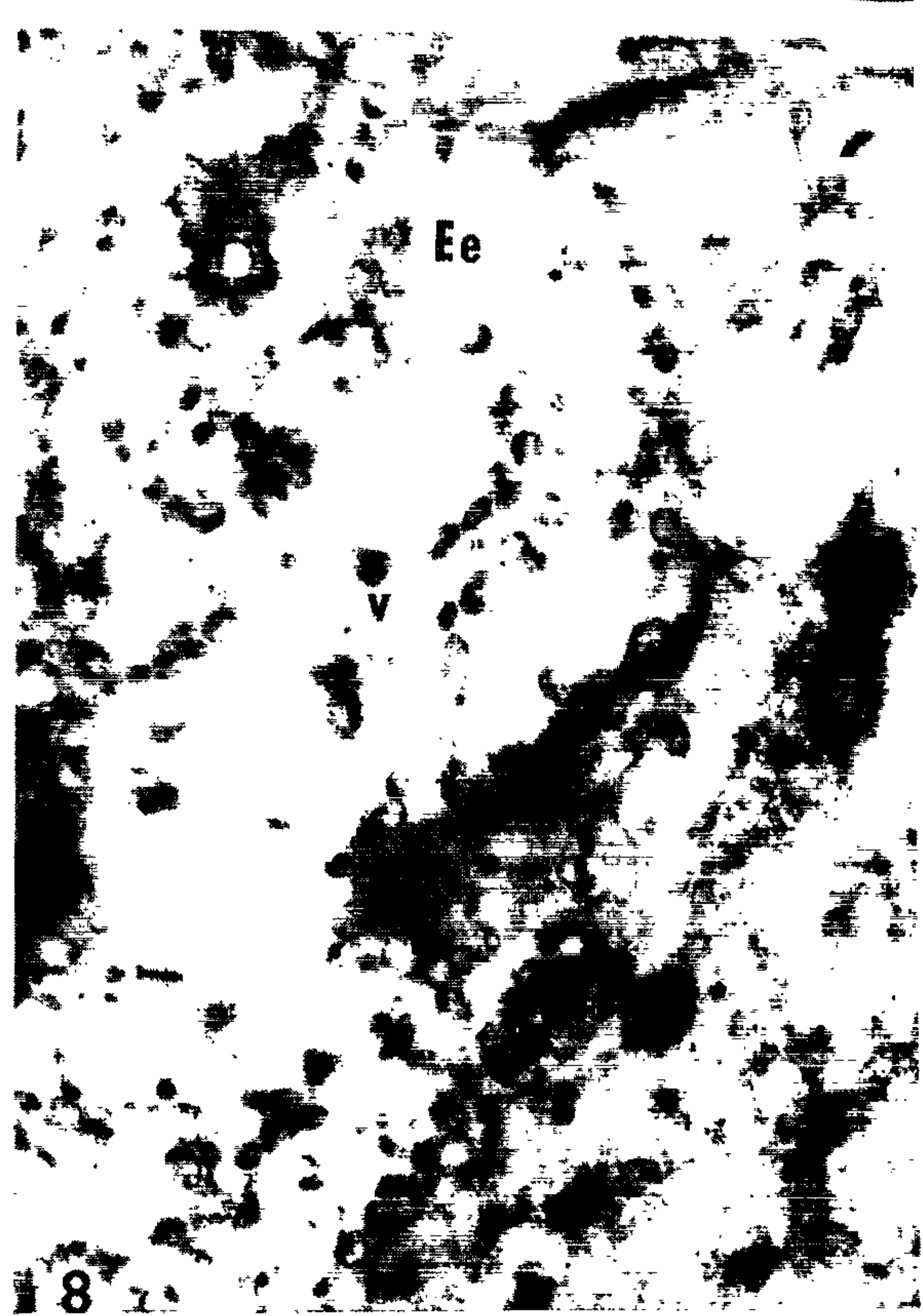

N
v
m
2
Ee
v
3

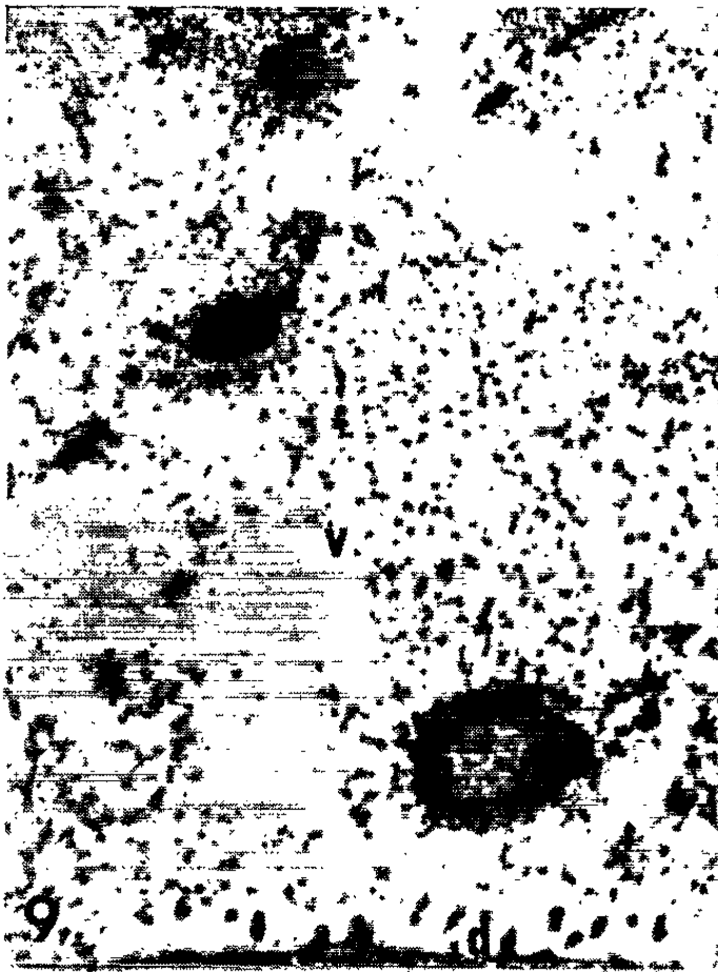

v
Ee
4


d
v
5

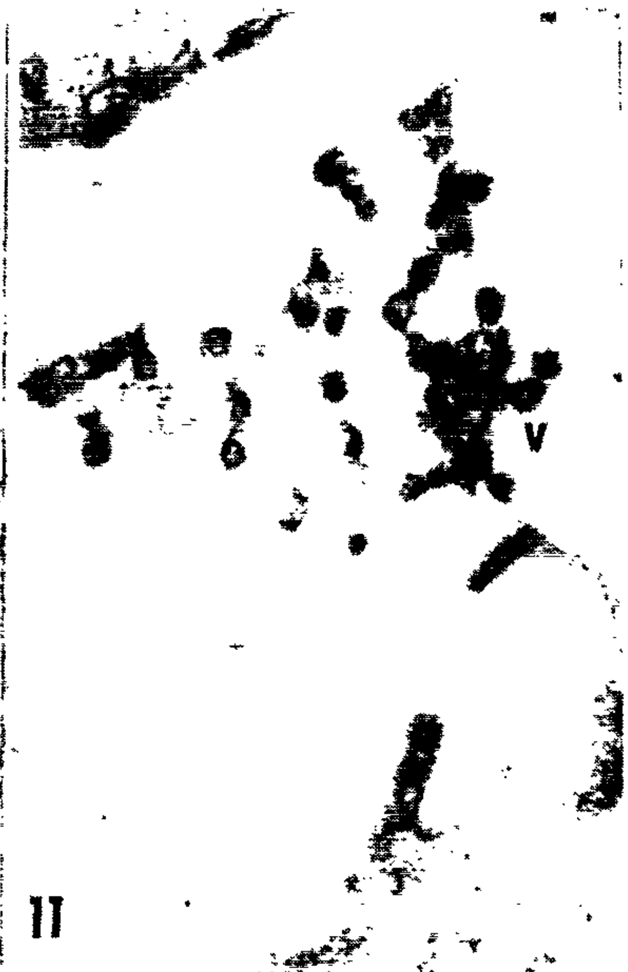

N
v
6


v


Ee
v
8

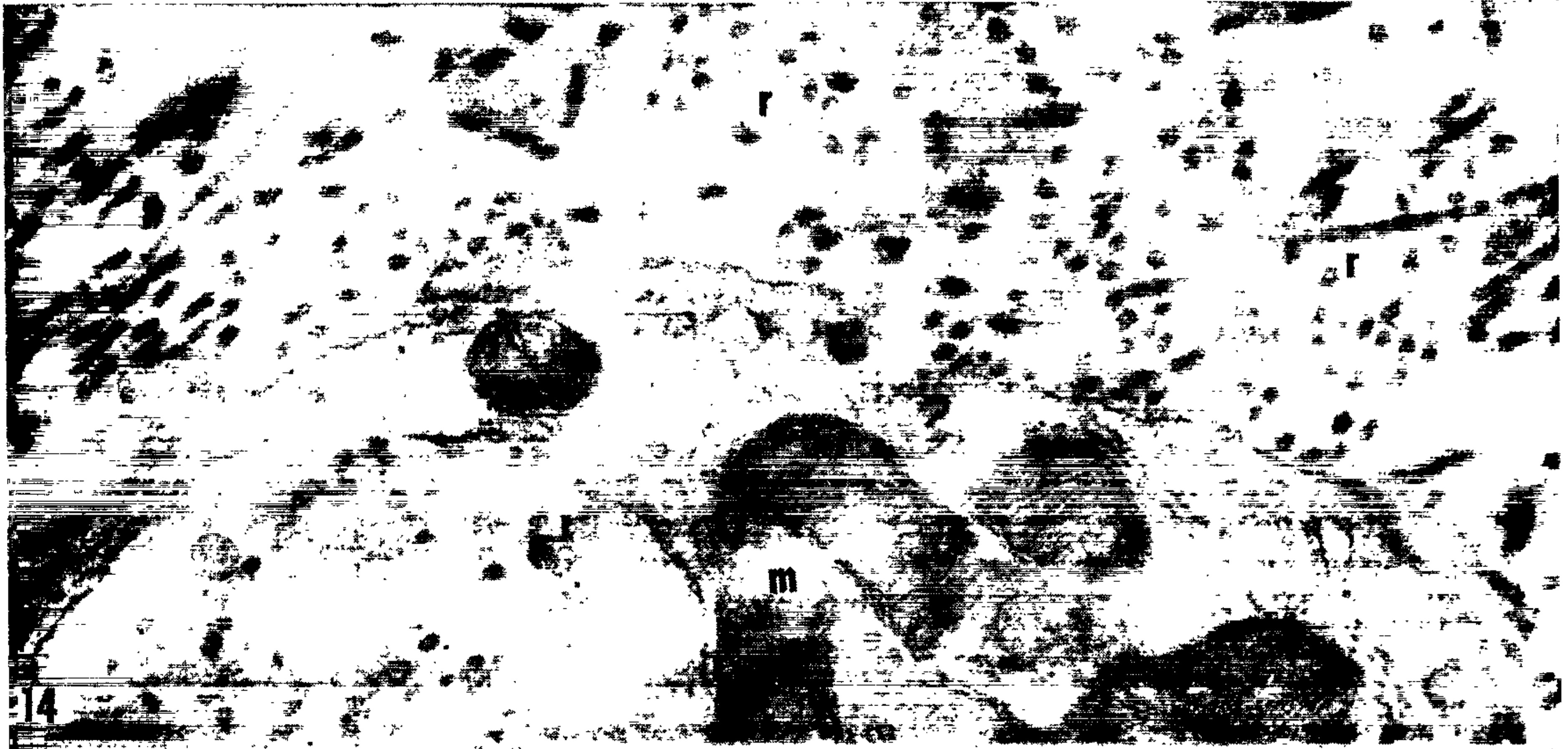

v
d
9

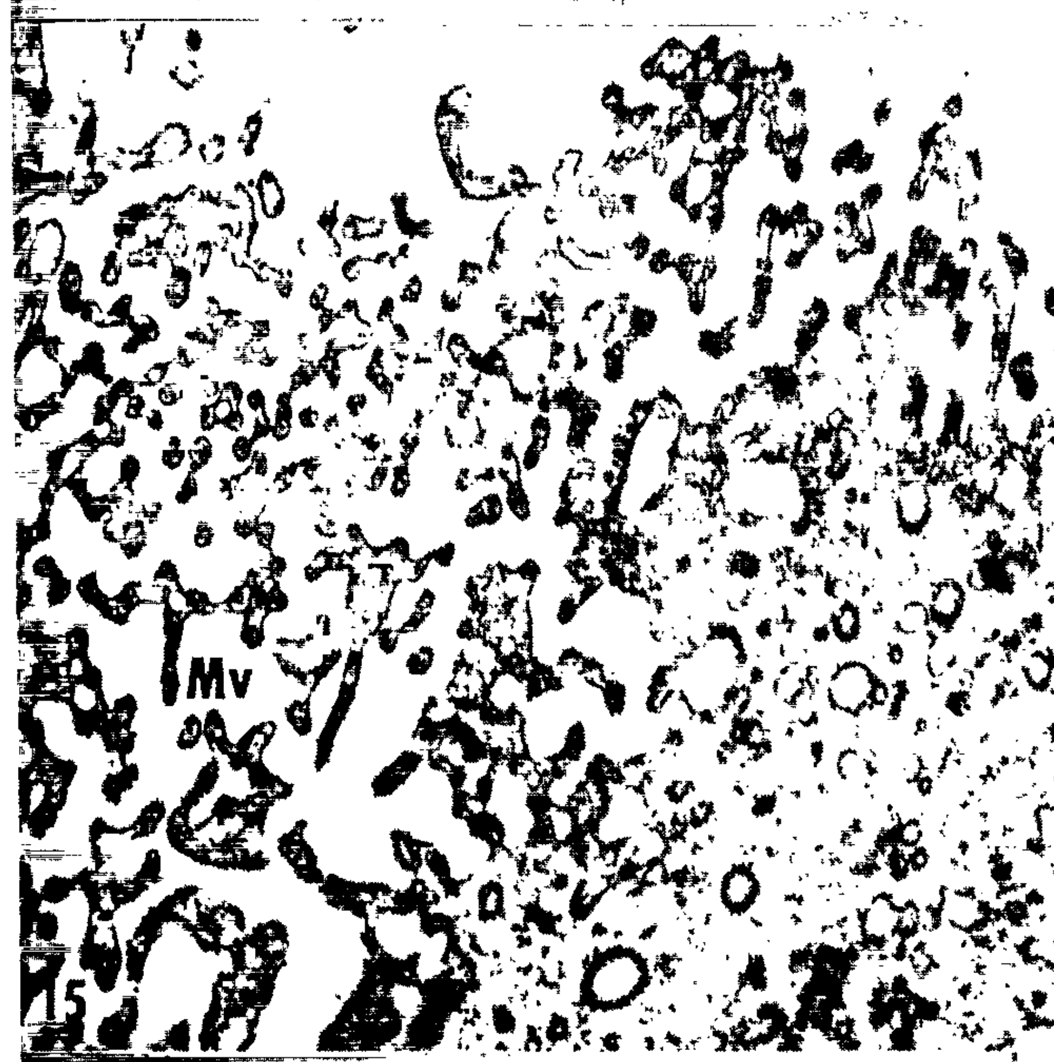

V
10


v
11


d
V
12


v
V
m
13


r
r
m
14


Mv
15


v
17


N
m
16

Fig. 9, 10 et 11. — Z 200, Particules virales extracellulaires; V, virus. (G final × 9 000, 17 000 et 31 000.)

Fig. 12. — Hu 50 *a*. Particules virales extracellulaires; V, virus; d, digitations cytoplasmiques. (G final × 25 500.)

Fig. 13. — Hu 50 *a*, Particules virales groupées en viroplasmes; V, viroplasme; v, virus. (G final × 14 000.)

Fig. 14. — Fibres conjonctives de réticuline coupées selon différentes incidences; r, réticuline. (G final × 65 000.)

Fig. 15. — Bordure en brosse de tube mésonéphrotique, aspect en dentelle; Mv, microvillosité. (G final × 35 000.)

Fig. 16. — Cisternæ du réticulum endoplasmique; C, cisternæ; N, noyau. (G final × 32 000.)

Fig. 17. — Particules virales rencontrées dans une culture de mésonéphros d'embryons de Poulet; v, virus. (G final × 25 500.)

arrondies ou allongées en doigt de gant, avec une matrice hyaloplasmique et une membrane plasmique à la périphérie. Quand elles sont nombreuses et serrées comme dans les bordures en brosse, elles présentent un aspect en dentelle (*fig.* 15). Il faut souligner, comme plusieurs auteurs l'ont décrit (Bernhard, 1960) ([7]) que les espaces extracellulaires à contenu viral sont souvent entourées de microvillosités (*fig.* 12). Les cisternæ du réticulum endoplasmique (*fig.* 16) sont parfois difficiles à différencier des particules virales. Ces dernières ont un diamètre variable et sont souvent flanquées à leur périphérie de grains de Palade. Les fibres conjonctives de réticuline rencontrées dans les espaces extracellulaires lorsqu'elles sont vues en coupes transversales (*fig.* 14) peuvent rappeler grossièrement les particules virales. En fait, leur petit diamètre, leur structure granulaire et l'existence de filaments à structure périodique permet de les diagnostiquer aisément. Il faut également éliminer les particules virales rencontrées chez quelques embryons de Poulet. Au cours de notre étude, nous les avons observées dans deux de nos cultures. Elles sont situées dans le mésonéphros, en particulier au niveau des glomérules, et leur aspect est caractéristique (*fig.* 17).

Cette étude nous autorise à dire que la présence de virus s'observe fréquemment dans des cancers humains en culture organotypique. Cette coexistence de virus et de tumeurs dans les cultures, comme dans les tumeurs prélevées fraîchement, au cours d'intervention chirurgicale, ne préjuge pas des rapports existant entre virus et cancer. L'infection virale peut être non spécifique. Nous pouvons, pour le seul cas de la métastase hépatique cultivée 13 mois, ajouter que des particules d'aspect viral ont été retrouvées après 7 mois de culture, intervalle de temps correspondant à plus de 20 repiquages. De toute manière, rien ne permet d'affirmer que les particules virales sont l'agent responsable de la cancérisation. Seule, l'expérimentation biologique qui reproduira telle tumeur à partir d'un extrait infectieux acellulaire, permettra de préciser l'éventuelle origine virale de cette tumeur. Nous ne voulons rien dire d'autre.

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) L. DMOKOWSKI, C. GREY, J. SYKES et C. SHULLENBERGER, *Proc. Soc. Expl. Biol. Méd.*, 101, 1959, p. 686.

(2) R. E. SMITH, E. E. PONTINO et R. BOHER, *Proc. Electron, Micr. Soc. Amer.*, 18th Meeting, 1960.

(3) ZAGURY et LÉGER, *Presse Médicale*, 70, n° 20, 1962, p. 987-990.

(4) E et E. WOLFF, *Presse Médicale*, juin 1961.

(5) E et E. WOLFF, ZAGURY et LÉGER, *Presse Médicale*, 70, n° 56, 1962, p. 2759-2762.

(6) E et E. WOLFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1173.

(7) BERNHARD, *Cancer Research*, 20, 1960, p. 723-737.

*(Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie CNRS. 105, Boulevard Raspail, Paris 6e.)*

# *ERRATUMS.*

—

(*Comptes rendus* du 18 février 1963.)

Note présentée le même jour, de M. *Szolem Mandelbrojt*, Généralisation d'un théorème de S. Bernstein concernant les fonctions entières de type exponentiel :

Page 1654, 13e ligne, *au lieu de* $|z| \geqq \alpha$, *lire* $|z| \leqq \alpha$.

(*Comptes rendus* du 25 février 1963.)

Note présentée le 4 février 1963, de MM. *Henri Normant* et *Marcel de Botton*, Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Dihydrocyclocitral et β-cyclocitral :

Page 1997, 3e ligne en partant du bas, *au lieu de* La bromuration de l'aldéhyde (V) et (VI) est réalisée dans de bonnes conditions (Rdt) 75 %), *lire* La bromuration de l'aldéhyde (V) en (VI) est réalisée dans de bonnes conditions (Rdt 75 %).

6e ligne en partant du bas, *au lieu de* par hydrogénation du β-cyclocitral ([4a]), par oxydation du dihydrocyclogénariol ([5]) ou cyclocitronellol ([4b]), ([4c]), ([6]), *lire* par hydrogénation du β-cyclocitral ([4a]), ([5]), par oxydation du dihydrocyclogénariol ou cyclocitronellol ([4b]), ([4c]), ([6]).

4e ligne au-dessus du schéma *b*, *au lieu de* CH aldéhydique), *lire* C—H aldéhydique).

(*Comptes rendus* des 25 février et 4 mars 1963.)

Notes présentées le 18 février 1963, de M. *Noël Guillot*, 1° Croissance linéaire de *Lactobacillus acidophilus*, page 2061; 2° Croissance rythmée de *Candida albicans*, page 2254 :

Dans le titre, *au lieu de* NOËL GUILLOT, *lire* Mlle EUDOXIE BACHRACH et M. NOËL GUILLOT.

(*Comptes rendus* du 25 février 1963.)

Note présentée le même jour, de M. *Georges Bouligand*, Voies heuristiques normales :

Page 1885, 9e et 14e lignes, *au lieu de* Charles, *lire* Chasles.

(*Comptes rendus* du 25 février 1963.)

Note présentée le 18 février 1963, de Mlle *Eudoxie Bachrach* et M. *Noël Guillot*, Croissance linéaire de *Lacto bacillus acidophilus* :

Page 2064, il y a lieu de *supprimer* la note (1). Ce travail a bénéficié d'une aide de l'I. N. H.



## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JANVIER 1963.

(*Suite et fin.*)

*Wächst die Erde mit Naturkatastrophen? Die Expansions-Theorie*, von LUDWIG BRÖSSKE. Dusseldorf-Benrath, Sanus L. Brösske, 1962; 1 vol. 24 cm.

*La misteriosa energia che regge l'universo*, por N. DESIRELLO. 3° edizione ancora ampliata. Torino, Societa editrice internazionale, s. d.; 1 vol. 21 cm.

Leonhardi Euleri. *Commentationes astronomicæ ad præcessionem et nutationem pertinentes*, editit LEO COURVOISIER. Serie secunda, vol. XXIX. Turici, Orell Füssli, 1951; 1 vol. 28,5 cm.

Académie des Sciences de Géorgie. Institut de Botanique. *Sécrétion par les végétaux des substances volatiles organiques*, par G. A. SANADZE. Tbilisi, 1961; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Botanical excursions over Georgia*. First instalment. Tbilisi, 1961; 1 vol. 21 cm.

Institut d'Économie de Lithuanie. *Possibilités de production de l'industrie lithuanienne des machines et instruments*. Vilnius, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de Biélorussie. *Échange de chaleur. Échange de masse*. Minsk, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Spécialisation et coopération dans la construction des machines de la Biélorussie*, par EVGENII KONSTANTINOVITCH KASPEROVITCH. Minsk, 1962; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Conseil scientifique pour la physique des corps solides. *Cristallisation et passages de phases*. Minsk, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1963.

Faune de France. 66. *Isopodes terrestres*, deuxième partie, par ALBERT VANDEL. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

*Le système international de mesures. Grandeurs physiques. Unités. Dimensions*, par R. ALLARD. Préface de LÉOPOLD ESCANDE. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 fasc. 27 cm.

Union internationale des sciences biologiques. XIV[e] Assemblée générale, Amsterdam, juillet 1961. Série A (Générale) n° 14. *Proceedings*. Paris, Secrétariat de l'U. I. S. B. (Publications), 1962; 1 vol. 24 cm (en langue anglaise).

Cahiers scientifiques. Fasc. XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique*. Tome III, fasc. II. *Équations aux dérivées partielles. Équations intégrales. Calcul des variations*, par JEAN FAVARD. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

*Correspondance du P. Marin Mersenne, religieux minime*, commencée par Mme Paul Tannery, publiée et annotée par Cornélis de Waard. VII. Janvier-juillet 1638. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1962; 1 vol. 24 cm.

*Écrits et Mémoires mathématiques d'Évariste Galois. Édition critique intégrale de ses manuscrits et publications*, par Robert Bourgne et J.-P. Azra. Préface de Jean Dieudonné. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 28 cm.

*Die Wirkung von organischen Düngern und Phosphaten auf die Bodenfruchtbarkeit*, von Nil Ratan Dhar. Sonderdruck aus *die Phosphorsäure*, Band 21, 1961; 1 extrait 21 cm.

*A New method of fertility improvement*, by Nil Ratan Dhar. Reprinted from the *Indian agriculturist*, vol. V, no II, 1961; 1 extrait 25 cm.

Académie des Sciences de Biélorussie. Institut de la tourbe. *Chimie et genèse de la tourbe et des limons pourris*. Minsk, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale. Institut de Géologie. *Les dépôts dévoniens de la partie orientale de la Toundra*, par Georgie Aleksandrovitch Tchernov. Moscou, Leningrad, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Chimie et technologie chimique, no 4. *Insuffisance de la théorie de covalence de la liaison chimique*, par André O. Arzoumanov. Moscou, 1962; 1 fasc. 25 cm (en langue russe).

Études mycologiques. I. *Les bolets*, par Jean Blum. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1962; 1 vol. 18 cm.

Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires. *Les minerais uranifères français et leurs gisements*, publié sous la direction de Marcel Roubault. Tome I. *Les minerais noirs*, par Jacques Geffroy et Jacqueline A. Sarcia. *Les minerais secondaires*, par Jean Chervet. Tome II. *Morvan et Autunois*, par Henri-G. Carrat. *Forez*, par A. Poughon. *Nord-Limousin*, par Jean et Jacqueline A. Sarcia. *Vendée*, par A. Gerstner, L. Baras, C. Pinaud et G. Tayeb. Saclay, Institut national des sciences et techniques nucléaires, et Paris, Presses universitaires de France, 1962; 2 vol. 25 cm.

*Précurseurs et fondateurs de l'évolutionnisme. Buffon. Lamarck. Darwin.* 1° *Introduction à quelques anniversaires*, par Roger Heim. 2° *Buffon et le transformisme*, par Jean Piveteau. 3° *Lamarck and Darwin*, by John Ramsbottom. 4° *La fondation, en 1859, de la Société d'Anthropologie de Paris*, par Henri V. Vallois. Paris, Éditions du Muséum, 1963; 1 fasc. 24 cm.

*Réaumur* (1683-1757) *et les insectes sociaux*, par Jean Théodoridès. Extraits de *Janus*, XLVIII, 1-2, 1959. Brill/Leiden, 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Une lettre inédite de Van'T Hoff à un zoologiste français*, par Jean Théodoridès. Extrait de *Janus*, XLVIII, 3, 1959; Brill/Leiden; 1 fasc. 24 cm (présenté par Robert Courrier).

*Les relations scientifiques entre Michel Sarrazin* (1659-1734) *et Réaumur*, par Jean Théodoridès. 84e Congrès des Sociétés savantes, 1959; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*La correspondance de Henri de Lacaze-Duthiers* (1821-1901). *Son intérêt pour l'histoire des sciences*, par Georges Petit et Jean Théodoridès. Extrait de *Actes*

*du IX^e Congrès international d'histoire des sciences*. Barcelona-Madrid, 1959; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Jean-Guillaume Bruguière* (1749-1798) *et Guillaume-Antoine Olivier* (1756-1814), *médecins, naturalistes et voyageurs*, par JEAN THÉODORIDÈS. 86^e Congrès des Sociétés savantes, 1961; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Le rôle novateur de Davaine en biologie et en médecine*, par JEAN THÉODORIDÈS. Extrait des *Archives internationales Claude Bernard*, vol. 1, 1961; 1 fasc. 21,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Analyses d'ouvrages*, par JEAN THÉODORIDÈS, in *Vie et milieu*, t. XII, fasc. 3, 1961; 1 feuille 24 cm.

*Notes sur Victor Jacquemont*, par JEAN THÉODORIDÈS, in *Revue d'histoire des sciences*, vol. XIV, 1, 1961. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Sudhoffs Archiv für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften*. Band 45, Heft 4, 1961 : *A propos d'une lettre de Alexander von Humboldt*, par JEAN THÉODORIDÈS. Band 46, Heft 1, 1962 : *Humboldt et l'anthropologie*, par PIERRE HUARD et JEAN THÉODORIDÈS. Wiesbaden, Franz Steiner Verlag; 2 fasc. 23 cm (présenté par M. Robert Courrier).

*Contribution à l'étude des relations de Boscovich avec la France. I. Boscovich cité et jugé par Arago*. II. *Deux lettres inédites de Boscovich*, par JEAN THÉODORIDÈS. Beograd, Zagreb, Ljubljana, 1962; 1 fasc. 23,5 cm (présenté par M. Robert Courrier).

Université de Paris, Palais de la Découverte. Série A : 282. *Importance du gel en agriculture et lutte contre les gelées*, par HENRI GESLIN. 283. *Les progrès récents dans la conservation des produits horticoles par le froid*, par ROGER ULRICH. Paris, Exposition « Le froid et ses merveilles », 1962; 2 fasc. 18 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de la transformation* $\beta \leftarrow \alpha$ *dans l'uranium et ses alliages*, par HENRI AUBERT. Thèse, Rapport C. E. A., n° 2 186. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Que sais-je? *La gravimétrie*, par JEAN GOGUEL. Paris, Presses universitaires de France, 1963; 1 fasc. 17,5 cm.

Pure and applied mathematics. Vol. VI. *Differential equations : geometric theory*, by SOLOMON LESFCHETZ. London and New-York, Interscience publishers, 1957; 1 vol. 23,5 cm.

*A review of Space Research*. Publication 1 079. National Academy of Sciences. National research Council, Washington, 1962; 1 vol. 28 cm.

Servicio geografico del ejercito. Archivo de Planos. *Catalogo de Atlas*. Madrid, 1962; 1 vol. 28 cm.

Monument de la littérature des peuples de l'Orient. *Texte*. Série mineure. II. *Institut des peuples d'Asie. Les traités*, par OMAR KHAIIAM. Moscou, 1961; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Académie des Sciences du Turkmenistan. Jardin botanique. *Plantes décoratives du Turkmenistan*. Achkhabad, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de Zoologie et de Parasitologie. *Reptiles du Turkmenistan*, par OLEG PAVLOVITCH BOGDANOV. Achkhabad, 1962; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. Institut de Chimie. *Travaux de l'Institut de Chimie*. I. Achkhabad, 1959; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de Géologie. *Ostracodes des sédiments pliocènes du Turkmenistan*, par MIKHAIL I. MANDEL'CHTAM, LEONILLE P. MARKOVA, TATY R. ROZYEVA, NINA E. STEPANAÏTYS. Achkhabad, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Déshydrogénation catalytique sélective des hydrocarbures macromoléculaires*, par S. ROMANOVITCH SERGIENKO, EVGRAF V. LEBEDEV. Achkhabad, 1961; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Bulletin historique et scientifique de l'Auvergne, publié par l'Académie des Sciences, Belles-lettres et Arts de Clermont-Ferrand, t. LXXXII, n° 595, 1962 : *Procès-verbaux des séances : mai et juin* (*séance publique*) 1962. Clermont-Ferrand, Imprimerie G. de Bussac, 1962; 1 fasc. 25 cm.

*Géométrie différentielle* (*Tenseurs. Formes différentielles*), par JACQUELINE LELONG-FERRAND. Paris, Masson et C[ie], 1963; 1 vol. 24,5 cm.

*I. B. N. Al-Nafis et la circulation pulmonaire*, par GASTON WIET, in *Journal asiatique*, t. CCXLIX, 1956, fasc. 1; 5 pages, (multicopie) 27 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. Institut de la Congélation. *Échange de chaleur dans la zone de cryolithe*, par NIKOLAI S. IVANOV. Moscou, 1962; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. Filiale de Bachkirie. Institut des Mines et de Géologie. *Brachyopodes*, *Ostracodes et Spores du Dévonien moyen et supérieur de Bachkirie*, par ALEKSANDRA. P. TJAJEVA, ANNA A. ROJDESTVENSKAJA, EVGENIJA V. TCHIBRIKOVA. Moscou, 1962; 1 vol. 26,5 cm.

*Données chimiques générales concernant la pollution de l'atmosphère des villes*, par HENRI MOUREU et LOUIS TRUFFERT. Extraits des *Comptes rendus du colloque international de Royaumont*, avril 1960; 1 fasc. 24 cm.

Laboratoire municipal. Préfecture de police. Secrétariat général. *Étude de la pollution de l'atmosphère du Nord-Ouest du département de la Seine pendant l'année* 1959. « *Opération Boucle de la Seine* ». Id. *pendant l'année* 1960, juin 1961. *Étude de la pollution de l'atmosphère de Paris par les gaz d'échappement des véhicules automobiles pendant l'année* 1960, juin 1961. *Étude de la pollution de l'atmosphère par les foyers domestiques et industriels dans les* XI[e] *et* XVI[e] *arrondissements de Paris.* « *Opération zones sans fumées* 1961 », juin 1962. *Étude de la pollution de l'atmosphère de Paris par les gaz d'échappement des véhicules automobiles pendant l'année* 1961. « *Opération oxyde de carbone* », juin 1962. *Étude de la pollution de l'atmosphère du Nord-Ouest du département de la Seine pendant l'année* 1961. « *Opération Boucle de la Seine* », juillet 1962. Paris, 6 fasc. 27 cm (présenté par M. Henri Moureu).

(*A suivre.*)



# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AVRIL 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

## NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

*Notice nécrologique sur Mgr* GASTON DELÉPINE (*), *Membre non résidant*, par M. **PIERRE PRUVOST**.

Notre Académie vient d'être frappée à nouveau très cruellement, en la personne de Mgr **GASTON DELÉPINE**, qui s'est éteint doucement à Lille, le 16 mars 1963, dans sa 85e année.

Il était né au cœur des Flandres françaises, dans le petit village d'Hondschoote, le 11 juin 1878 et sa carrière, toute droite, de savant et d'universitaire s'est accomplie à Lille, au sein du grand établissement d'enseignement supérieur libre que sont les Facultés catholiques. Tout en y faisant ses études de théologie au Séminaire académique, il avait préparé et obtenu la Licence ès sciences en 1899, et le Doctorat ès sciences en 1911. En 1903, il avait été nommé Maître de Conférences, puis, en 1911, Professeur de Géologie à la Faculté libre des Sciences; il en fut le Doyen à plusieurs reprises, avant d'être promu Recteur des Facultés catholiques en 1940, c'est-à-dire en pleine période d'occupation allemande, charge qu'il assuma jusqu'en 1949. C'est donc entièrement attaché à cette *Alma Mater* qu'il n'a cessé, en dehors de ses obligations sacerdotales et de ces tâches administratives, de labourer dans les mêmes sillons de la Géologie, pour en tirer une moisson riche, solide, homogène, que ses collègues du monde entier ont hautement appréciée et largement utilisée.

Le champ de la Géologie qu'il a si bien exploré, ce sont les vestiges laissés sur la planète par les mers de l'époque carbonifère. Pour les géologues, comme pour les économistes, cette période est auréolée du prestige que lui confèrent les gisements de charbon, d'où elle a tiré son nom. Or, l'emplacement des grands bassins houillers, formés dans des lagunes où s'accumulaient les débris des forêts voisines, fut conditionné par les mouvements, antérieurs ou contemporains, de la mer et les déplacements de ses rivages. Une avancée de la mer sur une région continentale préparait et délimitait

le bassin sédimentaire; une régression générale de la mer laissait la place à la lagune apte à recueillir le sédiment charbonneux; au cours du dépôt même de la série houillère, de brèves incursions marines ont scandé des oscillations moindres, événements qui permettent de raccorder entre elles les formations sédimentaires accumulées en des lieux éloignés. Enfin, les transformations survenues dans les faunes marines au cours des temps carbonifères fournissent les critères paléontologiques sur lesquels s'établissent ces corrélations. Ainsi nous apparaît en quoi le domaine auquel notre regretté confrère avait décidé de vouer sa vie de chercheur, sur le conseil judicieux de son maître le chanoine Bourgeat, était un choix prémédité et pourquoi il fut heureux. Les premiers résultats une fois acquis, sa réputation ne cessa de croître dans les milieux intéressés.

Ces premiers résultats, il les obtint dans une région difficile, la Belgique, si classique fut-elle, puisque Dinant, Tournai, Visé, avaient fourni leurs noms à un étage et deux sous-étages du Carbonifère inférieur : mais cette région montrait des séries calcaires d'un abord décevant; et, bien qu'ayant déjà fait l'objet d'importants travaux, elle apparaissait confuse et chaotique pour le stratigraphe. Il a fallu d'extraordinaires qualités d'observation et de ténacité au jeune géologue qu'était alors Mgr G. Delépine, pour qu'il en tirât, en quelques années, le mémoire que fut sa remarquable Thèse de Doctorat « Sur le Calcaire Carbonifère de la Belgique ». Voici ce qu'en écrivait Lucien Cayeux ([1]), qui était pourtant ménager du dithyrambe : « Par un effort de longue haleine, que rien n'a rebuté, l'auteur a tout clarifié. Des dépôts qu'on croyait se succéder dans le temps, s'ordonnent dans l'espace, grâce à la notion de faciès et de passage latéral ». Quant à Charles Barrois, qui présidait son Jury, il n'a cessé, dans la suite, comme L. Cayeux et Alfred Lacroix, d'informer notre Académie des travaux de notre futur confrère, lui recommandant de les encourager.

Dans ce premier mémoire, l'auteur s'était déjà attardé à des comparaisons utiles avec les formations de même âge en Grande-Bretagne, qu'il avait longuement visitées, mettant en œuvre pour les corrélations, les repères paléontologiques (polypiers et brachiopodes) que Vaughan et Garwood y employaient. Il en a obtenu une reconstitution paléogéographique d'ensemble où le Brabant, prolongé par le Pays de Galles, forme une barrière séparant une mer gallo-belge au Sud, d'une mer septentrionale joignant le Limbourg aux Midlands. Autour de cette structure, les récifs de bryozoaires, ou les faciès dolomitiques, s'ordonnent logiquement comme formations littorales, tandis que les dépôts de marbres noirs soulignent les régions plus pélagiques. Et ce dessin préfigure le comportement des bassins houillers qui s'y installèrent lorsque les flots marins se furent retirés.

On comprend pourquoi, de 1924 à 1935, à la demande du Service Géologique des Mines du Limbourg hollandais, il fut appelé, comme le spécia-

liste tout désigné, pour étudier les faunes marines récoltées au cours des sondages d'exploration du Bassin houiller du Limbourg, récemment découvert.

Mais, en même temps, notre confère étendait ses recherches au reste de la France. Retenons d'abord, le Massif armoricain où, revoyant les faunes des calcaires de Régnéville, de Sablé et de Laval, il put établir l'âge viséen inférieur de la transgression marine en ces régions; puis la Montagne Noire et les Pyrénées, où il montrait que les premiers dépôts marins carbonifères, renfermant les lydiennes et les phosphates, dataient aussi du même moment (sommet du Tournaisien-Viséen inférieur). Pour les Pyrénées, on lui doit aussi une mise au point retentissante : la faune des schistes de Mondette (Ariège), dépôts considérés sur la foi d'une goniatite, comme permiens et marins, ce qui était en contradiction avec l'ensemble de la chaîne où le Permien est continental, fut soigneusement réétudiée par ses soins et rangée dans le Viséen supérieur. Ainsi ce gisement cessa d'être une anomalie inexplicable.

Ensuite, c'est au Carbonifère des Asturies qu'il se consacra entre 1926 et 1935. Ce fut, d'ailleurs, grâce à l'aide de l'Académie des Sciences qui lui attribua à deux reprises, sur la proposition d'Alfred Lacroix, des subventions sur le fonds Loutreuil pour lui permettre d'y séjourner. Une fois le travail accompli, ses résultats furent consignés dans l'un de nos *Mémoires* (t. 66) en 1943, sous le titre *Faunes marines du Carbonifère des Asturies*. Cette monographie décrit le riche matériel récolté. Les résultats les plus généraux de cette recherche étaient que la mer carbonifère avait pris possession de cette province à la fin du Carbonifère inférieur (Viséen supérieur), âge des griottes; que le Calcaire des Montagnes, où l'auteur avait découvert des *Fusulinella*, était du Carbonifère moyen (Moscovien inférieur) et que la série houillère (calcaire et schistes de la Lena) représentait le Moscovien (Westphalien) supérieur. C'était un bassin houiller dont l'histoire différait nettement de celle des bassins d'Europe occidentale, la présence des Fusulines lui donnant un cachet méditerranéen.

Il était logique qu'à partir de cette nouvelle base de référence, Mgr Delépine portât ses investigations sur l'Afrique du Nord. Trois missions, à l'appel du Service géologique du Maroc, en 1937 et 1951, lui donnèrent la matière d'une dizaine de mémoires. A la suite d'un séjour au Canada et aux États-Unis, d'un autre en Russie en 1937, il avait pu étendre sa vue d'ensemble, étayer des bases de corrélations qui embrassaient l'histoire de l'hémisphère Nord à l'époque carbonifère et qu'il a consignés dans une série de notes très objectives et d'une grande portée.

« Mais cette synthèse n'est pas tout. Comme des ondes développées autour du point central de ses recherches, viennent s'inscrire des vues suggestives sur tout le Paléozoïque, sur l'évolution de ses mers, sur le Jurassique du Nord de la France, et même sur le Quaternaire. Point de

longs mémoires pour dire cela : quelques pages denses lui suffisaient pour orienter l'esprit vers des aperçus nouveaux » ([2]).

Il n'est pas étonnant que sa réputation se soit rapidement affirmée hors de nos frontières, en Belgique, aux Pays-Bas, en Allemagne, en Grande-Bretagne, en Amérique du Nord. Dès 1923, la Société géologique de Londres l'élisait Correspondant étranger. Peu après, la Société géologique de Belgique et la Société belge de Géologie lui conféraient le même honneur. Les universités canadiennes en 1927, celle de Liège en 1938, puis celle de Londres en 1949, l'ont chargé d'enseignements; l'Université Laval de Québec lui conférait, en 1946, le Doctorat *honoris causa.* Aux assises internationales de la Géologie, et plus particulièrement aux Congrès du Carbonifère, dont il fut l'un des fondateurs en 1929, il était entouré d'une estime profonde et dont la sincérité se traduisait encore de façon frappante, par les regrets qu'éprouvaient ses collègues, lorsqu'il n'avait pu y prendre part. De cela, j'étais encore le témoin ému l'été dernier, lors d'un colloque organisé par les géologues espagnols à Oviedo. Vingt ans après son passage dans les Asturies, son nom et son œuvre y étaient évoqués avec une touchante admiration par les successeurs qui travaillent sur ses traces en cette province. Le gouvernement belge lui décerna la croix d'officier de l'Ordre de Léopold en 1950, à quoi fit écho deux ans après le gouvernement français par le ruban de chevalier de la Légion d'honneur. La hiérarchie ecclésiastique l'avait, elle aussi, devancé, car c'est bien le savant qu'elle avait honoré en 1941 en lui conférant l'anneau d'améthyste et la soutane violette de Protonotaire apostolique, ce qui était une façon de reconnaître hautement ses mérites sans l'accabler de charges extra-scientifiques supplémentaires. Enfin, dès 1928, la Société Géologique de France l'avait élu son Vice-Président, après lui avoir décerné son prix Fontannes en 1926.

A Lille, Mgr Delépine s'était entouré d'une équipe à sa mesure, formée à ses méthodes, portant sa marque. Sa chaire a rayonné au bénéfice de nos travailleurs nationaux, comme des étrangers. Combien d'entre eux n'ont-ils point séjourné en son laboratoire pour y préparer leurs Thèses auprès de lui, ou auprès des premiers de ses élèves, devenus à leur tour des professeurs, tels que M. le Chanoine G. Dubar et M^lle^ D. Le Maitre ? Parmi eux, un canadien, M. l'Abbé Laverdière, dirige actuellement l'Institut Géologique de l'Université Laval à Québec; M. l'Abbé R. Mouterde est Professeur de Géologie à l'Institut Catholique de Lyon, M. Lys est Professeur à l'École Nationale Supérieure du Pétrole. Un grand nombre sont des géologues renommés attachés aux Sociétés de Pétrole, aux Sociétés de recherches minières, aux Services géologiques des Pays d'outre-mer.

Notre Académie avait couronné son mémoire sur le Carbonifère de Belgique par son Prix J. Hall, en 1923; son mémoire sur le Carbonifère des Asturies par son Grand Prix des Sciences Physiques, en 1936; et les

services qu'il rendait aux géologues nord-africains par son prix Dormoy, en 1941. En 1947, elle l'élisait Correspondant pour la section de Géologie et, en 1956, Membre non résidant.

La courtoisie de ce prélat, ses délicatesses et ses prévenances, sa simplicité dans le don de soi, la franchise de son regard, sa largeur de vues, sa grandeur d'âme, ont rapidement conquis ceux d'entre nos confrères qui ne l'avaient point connu au préalable. Ils ne s'étonneront donc point de m'entendre dire que l'amitié confiante qui nous unissait depuis plus d'un demi-siècle fut l'un des grands privilèges de ma carrière. Ayant, jour après jour, à Lille, bénéficié de son exemple, je tiens à rappeler ici que, devenu Recteur de son Université en des moments difficiles, en pleine guerre et dans une région virtuellement annexée par l'occupant, il a constamment donné par son attitude ferme, digne et courageuse un puissant réconfort et un soutien moral salutaire à nos populations du Nord.

Sa modestie lui fit accepter avec une grande simplicité l'honneur que vous lui fîtes en l'appelant parmi vous, mes chers confrères. Mais aussi avec reconnaissance, car ce titre, il m'en fit alors la confidence, lui apportait l'autorité utile pour défendre efficacement, devant les instances ecclésiastiques supérieures, la nécessité d'une sérieuse formation scientifique du jeune clergé, formation qu'il s'était employé à développer lorsqu'il avait dirigé le Séminaire Académique de Lille et qu'il regrettait de voir encore trop souvent négligée.

Et vous savez qu'il prit également à cœur sa tâche de membre titulaire en participant à nos travaux. Ces temps derniers, l'âge lui commandant de mesurer ses déplacements, il organisait scrupuleusement ses voyages de Lille à Paris pour qu'ils coïncident avec celles de nos séances où sa présence était le plus utile.

Telle est la belle figure de prêtre-savant dont notre Académie déplore la perte. Au moment où sa dépouille vient de regagner sa Flandre natale pour être inhumée à Dunkerque, elle lui adresse avec émotion un dernier hommage. Elle se trouve cruellement atteinte par un deuil qui affecte aussi la grande famille des géologues, et principalement ses élèves.

(*) Séance du 25 mars 1963.
(1) Rapport du 9 janvier 1933, conservé aux archives de l'Académie.
(2) Ce jugement est extrait d'un rapport de Paul Fallot, lu à l'Académie en 1956.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. Robert Courrier s'exprime en ces termes :

Je dépose sur le Bureau un Ouvrage édité par l'Académie des Sciences, Lettres et Arts de Padoue à l'occasion du 3e centenaire de la naissance d'Antonio Vallisneri. J'ai eu l'honneur de remettre une adresse de notre Académie au cours des cérémonies qui ont eu lieu du 29 septembre

au 1[er] octobre 1961. On la trouvera dans ce livre ainsi que le texte des conférences faites pendant ces journées : l'une d'elles est de M. **Lucien Plantefol** sur *Antonio Vallisneri et la botanique;* une autre de moi-même sur *La parthénogenèse expérimentale chez les Vertébrés et l'œuvre d'Eugène Bataillon.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Constitutional science.* Part VI. *Causes and treatment of spasmodic diseases such as epilepsy, parkinsonism, etc.*, par Yoshio Okahara et divers.

2° Académie des sciences de Bielorussie. *Teplo- i massoperenos.* Tom II (*Échange de chaleur, échange de masse*).

3° Id. Institut de mathématique et de calcul technique. V. S. Aïzenchtat, V. I. Krylov, A. S. Metel'skiï. *Tablitsy mnogotchlenov i founktsiï Liagerra* (*Tables des polynomes et des fonctions de Laguerre*).

4° The light metal educational foundation (Osaka, Japon). *Metallurgical abstracts on light metals and alloys.* 1956-1960, vol. I.

## DÉSIGNATIONS.

Par l'unanimité des suffrages exprimés, MM. **Marcel Delépine** et **Louis Hackspill** sont réélus Membres de la **Commission de contrôle de la circulation monétaire** pour une période de trois ans.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles données sur les transformations du pentaphénylcyclopentadiénol par les acides. Ouverture et refermeture, exceptionnellement faciles, du cycle pentagonal.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio** et **André Ranjon.**

L'un des deux produits de la dismutation par les acides du pentaphénylcyclopentadiénol est un pentaphénylpentadiénoïque, dont le chlorure d'acide se cyclise spontanément, à froid, en chloro-5 pentaphényl-2.2.3.4.5 cyclopenténone. Ces nouvelles données rectifient deux des structures proposées dans une Note antérieure (2).

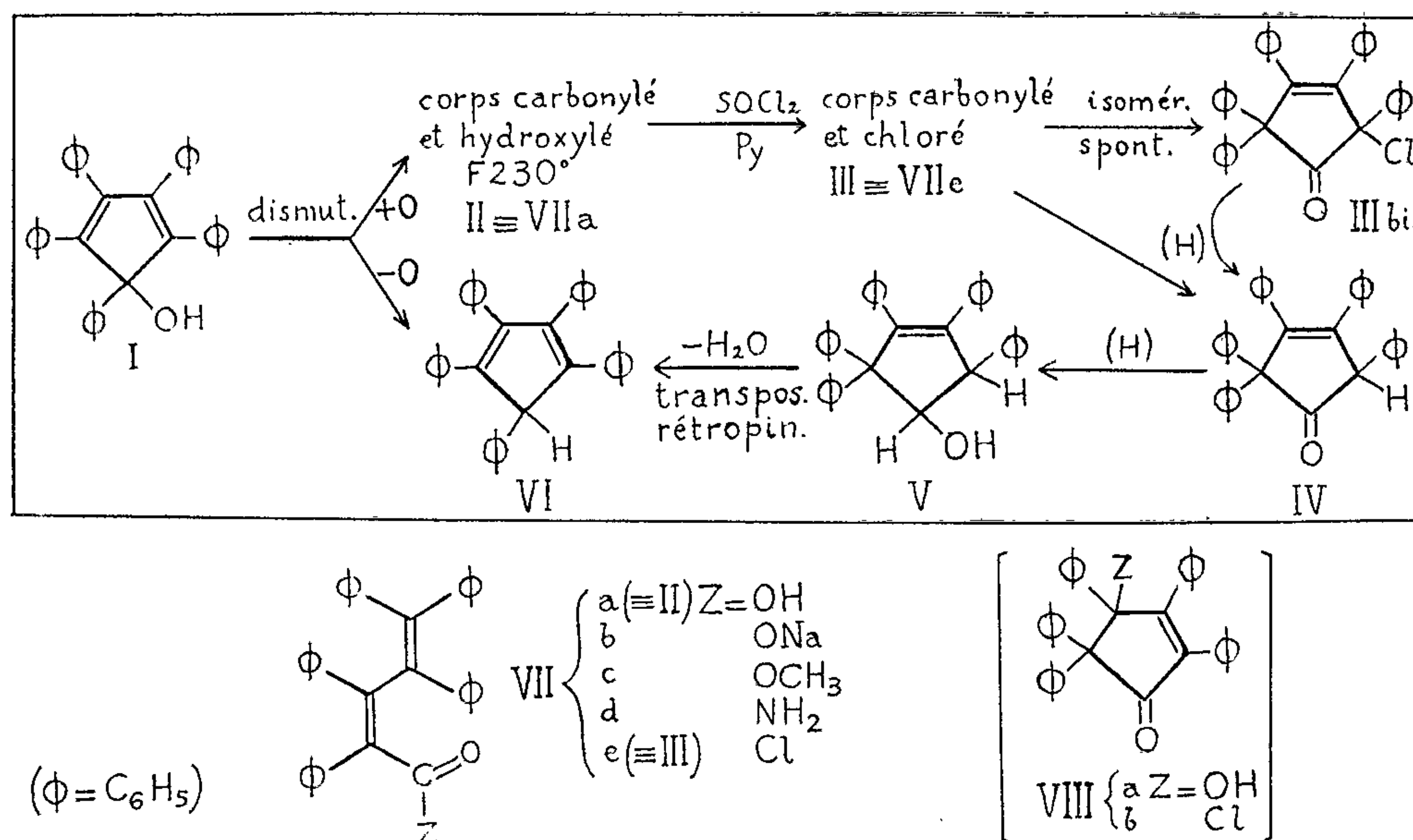
Chauffé en acide acétique aiguisé d'acide sulfurique, le pentaphénylcyclopentadiénol, I, se dismute rapidement en un hydrocarbure, VI, et un corps plus oxygéné, $C_{35}H_{26}O_2$, fondant instantanément à 228-230° (1).

Ayant repris ce travail (2) et décelé par spectrographie dans ce deuxième composé un carbonyle et un oxhydryle, nous lui avions attribué la constitution, VIII *a*, d'un cétol. Depuis lors, une étude plus poussée a démontré que cette formule ne tenait pas et devait être remplacée par celle d'un acide diéthylénique, le pentaphénylpentadiénoïque, VII *a*.

α. Une telle confusion ne manquera pas d'étonner; elle nous a beaucoup surpris nous-mêmes. Elle s'explique par la conjonction de deux singularités qui méritent d'être mises en relief. Il y a eu, d'une part, l'apparente neutralité du corps, lequel n'est pas enlevé aux solutions éthérées par lavages au bicarbonate de sodium : on a été ainsi privé de l'avertissement qui signale ordinairement l'existence d'une fonction acide. Il y a eu, d'autre part, le fait qu'un carboxyle ne pouvait provenir que d'une rupture du cycle pentagonal. Or, le corps, par sa production et ses transformations, s'intercalait, comme maillon intermédiaire, dans une chaîne de dérivés, dont les termes qui l'encadraient, savoir le carbinol I et la cétone IV, étaient incontestablement cycliques. On avait même pris la précaution supplémentaire de confirmer la structure pentagonale, pourtant reconnue avant nous, de la cétone éthylénique IV, en la reliant, par passage régulier, à celle d'un cyclopentadiène, VI, de même type que le carbinol initial, c'est-à-dire avec les cinq phényles uniformément répartis sur les cinq sommets. L'ensemble de ces transformations formait une boucle strictement close, I à VI, où les structures participantes étaient à considérer comme s'étayant mutuellement, et rien ne donnait à supposer qu'il y avait eu quelque part un brouillage transitoire des constitutions par

ouverture, puis refermeture du pentagone. C'est l'exceptionnelle facilité de ces deux transformations de sens inverses qui a le plus contribué à la méprise : elle se révèle comme un caractère vraiment nouveau de la chimie des corps cyclopentadiéniques.

β. L'alerte nous a été donnée lors d'essais visant justement à consolider nos conclusions antérieures : ce fut l'apparition d'un sel de sodium anormalement stable à l'eau quand on s'avisa de traiter le prétendu cétol par la soude, en vue de transformer son hydroxyle, supposé carbinolique, en fonction éther-oxyde par réaction de Williamson.




Ainsi que le faisait pressentir la première particularité signalée plus haut, l'acidité du corps est très faible. La mesure directe n'est guère possible par défaut de solubilité dans l'eau. Nous en avons néanmoins évalué l'ordre de grandeur en extrapolant à l'eau pure les mesures effectuées sur une série de solutions en éthoxyéthanol aqueux, ce qui a permis de situer le $pK_a$ aux environs de 6. Aussi modeste soit-elle, cette approximation est suffisante pour montrer que l'acidité de notre produit est peu éloignée de celle, $pK_a$ 6,5, de la première acidité de l'acide carbonique : on comprend, alors, l'impuissance du corps à déplacer le $CO_2$ du bicarbonate alcalin.

Ce résultat, à son tour, nous a paru anormal pour un carboxyle, surtout avec un voisinage, *en résonance*, de groupements négativants comme les cinq phényles de la molécule. La seule considération de l'acidité ne suffisait donc pas à écarter la constitution cétolique; nous avons tenu à lui adjoindre des preuves directes de l'existence du groupe $CO_2H$. A cet effet, on a préparé un sel, celui de sodium, VII *b*, (jaune à l'état anhydre,

incolore à l'état hydraté, $C_{35}H_{25}O_2Na.5H_2O$), un ester, celui de méthyle, VII *c*, obtenu par deux des voies usuelles : action de $CH_3I$ sur le sel précédent, action du méthanol sur le chlorure VII *e*, en présence de pyridine ($C_{36}H_{28}O_2$, $F_{inst}$ 178-180°), et enfin l'amide, VII *d*, obtenu par action de $NH_3$ sur le chlorure VII *e* ($C_{35}H_{27}NO$, $F_{inst}$ 210-211°). Quant au chlorure, VII *e*, il avait été décrit dans notre Note antérieure ([2]), mais son cas demande à être étudié à part.

Par ailleurs, les données du spectre infrarouge de l'acide s'accordent nettement mieux avec l'existence du $CO_2H$ qu'avec une structure à carbonyle et hydroxyle séparés, comme dans notre supposition primitive; toutefois, les écarts n'étaient pas assez forts pour faire éliminer la formule d'un cétol, faute d'un terme de comparaison suffisamment rapproché, notamment par l'accumulation de phényles.

Par contre, le spectre de résonance magnétique nucléaire n'a pas apporté de renseignements intéressants, la solubilité du corps étant trop faible dans les solvants utilisables pour qu'apparaissent les caractéristiques d'un carboxyle.

γ. Le chlorure d'acide vrai, $C_{35}H_{25}ClO$, VII *e*, n'est autre que le corps jaune, $F_{inst}$ 145-147°, auquel avait été attribuée, à tort, la structure cyclique VIII *b*. Il ne peut être obtenu qu'à la condition d'être préparé et traité à froid (par action du complexe chlorure de thionyle-pyridine en éther). Déjà, en un petit nombre d'heures, à la température ordinaire, en solution (dioxane anhydre), il s'isomérise en un corps incolore, $F_{inst}$ 174-176°, auquel fut assignée la formule d'une cyclopenténone α-chlorée, III *bis*, mais, cette fois-ci, pensons-nous aujourd'hui, avec juste raison. En effet, à l'inverse du premier, ce deuxième produit n'a plus les caractères de réactivité d'un chlorure d'acide vis-à-vis de l'eau, de l'alcool méthylique et de l'ammoniac, qui sont sans action à la température ordinaire. D'autre part, son spectre ultraviolet, qui n'a pas de bande au-dessus de 2 200 Å, permet d'éliminer toute structure comportant une conjugaison du carbonyle, en particulier celles des chlorures d'acides vrais, VII *e*, et son stéréoisomère, aussi bien que celle de la cyclopenténone β-chlorée isomère, VIII *b*.

L'isomérisation du corps chloré III (ou VII *e*) en corps III *bis* était donc, à notre insu, une cyclisation. Elle marque la limite des rectifications à faire, puisque notre formule cyclisée ancienne, III *bis*, s'avère correcte.

Certes, une formation de cyclopenténone par cyclisation d'un chlorure d'acide éthylénique n'a rien en soi d'inattendu ([3]), mais celle-ci se met ostensiblement à part déjà par son aboutissement. Dans la réaction normale, en effet, le carbonyle et le chlore se fixent en 1-2 sur la double liaison (éventuellement avec perte subséquente de HCl); dans le cas présent, au contraire, VII *e*, cette addition n'a pas lieu en 1-2 sur la double liaison terminale, ce qui aurait donné la chlorocyclopenténone VIII *b*, mais en 1-4 sur le diène, d'où résulte, curieusement, la chlorocyclopenténone

à carbonyle non conjugué III *bis*. Cette évidente intervention du système diénique implique pour la cyclisation un déroulement tout autre que pour celles des chlorures d'acides monoéthyléniques, en particulier ne sollicitant pas d'actions adjuvantes, pas plus de chauffage que de catalyse.

Ainsi donc, d'une part, c'était bien une coupure du pentagone qu'avait déterminée l'oxydo-dismutation, réaction insolite dont le mécanisme n'apparaît pas de prime abord et ne pourra être élucidé que par une étude spéciale. D'autre part, il y avait bien eu aussi une refermeture spontanée du cycle et ceci dans des conditions non moins étranges, non seulement par son exceptionnelle facilité, mais aussi parce qu'elle s'écartait du type classique des cyclisations comparables.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) J. Aubry, *Thèse Ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

(2) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2441.

(3) J. Mathieu et A. Allais, *Cahiers de synthèse organique*, VII, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 108.

MÉCANIQUE DES SOLIDES. — *Sur la représentation dynamique d'une structure lamellaire soumise à une charge qui provoque un fluage localisé.* Note (*) de M. **Robert Mazet.**

Nous nous proposons de montrer que les hypothèses habituelles de la plasticité, jointes à une répartition statistique des seuils de glissement (ou seuils de fluage), rendent compte d'une manière satisfaisante du comportement d'une structure lamellaire sous des forces extérieures quelconques tant que les déformations restent suffisamment petites. L'idée d'une répartition statistique des seuils de fluage se trouve déjà dans une Note de C. de Carbon [1].

*Définition de la structure.* — Rappelons qu'une structure lamellaire est caractérisée par un déplacement dominant de chacun de ses points P à partir de la position d'équilibre non chargée. Par rapport à une base fixe $Oxyz$, ce déplacement est défini par des expressions de la forme

$$(1) \qquad u = a(\mathrm{P})\zeta, \qquad v = b(\mathrm{P})\zeta, \qquad w = c(\mathrm{P})\zeta,$$

les $a$, $b$, $c$ étant des fonctionnelles opérant linéairement sur $\zeta$, déplacement dominant de référence (supposé petit) qui définit la déformée moyenne à l'instant $t$. Nous nous limiterons au cas où un état entièrement élastique de la structure est suffisamment bien décrit à partir d'une seule déformée moyenne normée ne dépendant que de $x$ :

$$\zeta = \mathrm{L} f\left(\frac{x}{\mathrm{L}}\right) q_1, \qquad \text{avec } f(0) = 0, \qquad f(1) = 1,$$

L étant une longueur de référence caractérisant l'étendue de la structure. $q_1$ est le *paramètre de déformation élastique.*

Lorsque la structure flue, nous admettrons : 1° que le domaine non élastique $D_0$ est localisé dans la « tranche » associée par les formules (1) à la partie de la déformée moyenne comprise entre $x = 0$ et $x = \Delta\mathrm{L}$ ($\Delta\mathrm{L}/\mathrm{L} \simeq 0$); 2° que la structure reste lamellaire et que la direction du déplacement dominant ne change pas.

La déformée moyenne entre $x = 0$ et $x = \mathrm{L}$ peut alors se définir par deux expressions qui se raccordent pour $x = \Delta\mathrm{L}$ :

$$(2) \qquad [0 \leqq x \leqq \Delta\mathrm{L}] : \quad \zeta = \mathrm{L} g\left(\frac{x}{\mathrm{L}}\right) f'\left(\frac{\Delta\mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right) q_2, \qquad \text{avec } g(0) = 0, \qquad g'\left(\frac{\Delta\mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right) = 1,$$

$$(3) \qquad [\Delta\mathrm{L} \leqq x \leqq \mathrm{L}] : \quad \zeta = \mathrm{L}\left\{\left[f\left(\frac{x}{\mathrm{L}}\right) - g\left(\frac{x}{\mathrm{L}}\right) f'\left(\frac{\Delta\mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right)\right] q_1 + g\left(\frac{x}{\mathrm{L}}\right) f'\left(\frac{\Delta\mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right) q_2\right\}.$$

$q_2$ est le *paramètre de déformation élastoplastique.*

Appelons « section $S_0$ » l'ensemble des points P associés par (1) au point $x = \Delta\mathrm{L}$ de la déformée moyenne : s'il n'y a pas fluage, ils ne se déplacent qu'en fonction de $q_1$; s'il y a fluage, ils ne se déplacent qu'en fonction de $q_2$. Tant que $q_2 \leqq v_\mathrm{M}$ ($v_\mathrm{M}$ désignant la valeur de $q_2$ pour laquelle le point le plus exposé $\mathrm{P}^*$ de $S_0$ commence à fluer), on a $q_2 = q_1$; si, au

contraire, $q_2 > \rho_M$, $q_2$ se décompose en $\rho_M$, pour lequel la déformation de la tranche (o, $\Delta$L) est entièrement élastique, et $q_2 - \rho_M = \beta$ pour lequel certains éléments de la tranche fluent, et d'autres non. $\beta$ est le *paramètre d'étirement*.

Ce qui vient d'être dit suppose que le seuil de fluage $s_M$ est le même en tout point de $S_0$. S'il n'en est pas ainsi, les points de $S_0$ où $s_M$ est compris entre $(s_M)_i$ et $(s_M)_i + d\,(s_M)_i$ occupent une aire $d\sigma_i$ de $S_0$ au sens de Lebesgue. Si $s_M$ était égal à $(s_M)_i$ en tout point de $S_0$, il lui correspondrait des paramètres $(q_2)_i$, $(\rho_M)_i$, $\beta_i$ définis comme ci-dessus. Nous conviendrons que toute grandeur X définie à partir de $q_2$, $\rho_M$, $\beta$ est à remplacer par une moyenne pondérée des grandeurs $X_i$ correspondant aux paramètres $(q_2)_i$, $(\rho_M)_i$, $\beta_i$, le facteur de pondération étant $(1/S_0)\,(d\sigma_i)$ :

$$X = \frac{1}{S_0}[\Sigma\, d\sigma_i X_i + (S_0 - \Sigma\, d\sigma_i) X_0], \tag{4}$$

$X_0$ étant la valeur de X en l'absence de fluage $[(\rho_M)_i \geqq (q_2)_i \Rightarrow (q_2)_i = q_1,\ \beta_i = 0]$. Admettons enfin que les $(q_2)_i$ restent égaux entre eux lorsqu'il y a fluage $[(\rho_M)_i < (q_2)_i \Rightarrow (q_2)_i = \alpha]$. $\alpha$ est le *paramètre de déformation plastique vraie*. Si l'on pose $(1/S_0)\,\Sigma\, d\sigma_i = \theta$, $\alpha$ est lié à $q_1$ et à $q_2$ par

$$q_2 = (1 - \theta)\, q_1 + \theta\alpha. \tag{5}$$

$\theta$ est une fonction bien définie de $q_2$ qui dépend de la distribution statistique des $(s_M)_i$ (*taux de fluage*).

*Définition du matériau et des forces intérieures.* — Nous supposerons que le matériau est un matériau ductile et isotrope, à écrouissage irréversible, sans recouvrance, dont le seuil de fluage $s_M$ est défini par la condition de Levi-Mises. Les lois des forces intérieures sont celles de l'élément élastoplastique simple de B. Nayroles [2] légèrement modifiées pour exprimer la conservation du volume dans l'état plastique :

$$[s \leqq s_M] : \quad \sigma_m = \frac{E}{1 - 2\nu}[\varepsilon_m - (\varepsilon_m)_0], \qquad s = \frac{E}{1 + \nu}(e - e_0), \tag{6}$$

$$[s > s_M] : \quad \dot\varepsilon_m = 0, \quad \dot e = \frac{1 + \nu}{E}\dot s + f\left[\frac{1 + \nu}{E}(s - s_M)\right]. \tag{7}$$

$(\varepsilon_m)_0$ et $\varepsilon_0$ caractérisent l'état d'écrouissage (supposé nul dans la suite). La fonction $f(u)$ peut s'approximer, selon Nadaï-Hoff, par un monome de la forme $u^n/\tau$. $\dot e$ est supposé $> 0$.

Au lieu du seuil de fluage $s_M$, il est commode d'introduire la limite élastique : $e_M = (1 + \nu)\, s_M/E$ (si $e_0 = 0$).

*Calculs préliminaires.* — Nous nous proposons d'appliquer les équations de Lagrange au système défini par les deux paramètres $q_1$ et $\alpha$.

*a.* L'énergie cinétique T s'obtient à partir de (1), (3), (4) et (5) :

$$2T = m_{11}\dot q_1^2 + 2m_{12}\theta\frac{\Delta L}{L}\dot q_1\dot\alpha + m_{22}\theta^2\frac{(\Delta L)^2}{L^2}\dot\alpha^2.$$

*b*. Si une force $\pi$ agit en un point quelconque de la déformée moyenne, par exemple au point L ($x = \mathrm{L}$), parallèlement au déplacement dominant en ce point, son travail virtuel est

$$\delta \mathfrak{T}(\pi) = \pi\, \delta\zeta_{\mathrm{L}} = \pi \mathrm{L}\left[\left(1 - g_1 c_0 \theta \frac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right)\delta q_1 + g_1 c_0 \theta \frac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}\, \delta\alpha\right] \qquad \left[c_0 = f'\left(\frac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right)\frac{\mathrm{L}}{\Delta \mathrm{L}}\right],$$

avec $g_1 = g(1)$.

*c*. Effectuons le calcul du travail virtuel des forces intérieures $\Sigma\, \mathrm{F_D}$ en supposant d'abord que la limite élastique $e_{\mathrm{M}}$ est la même dans tout $\mathrm{S_0}$ :

$$\delta \mathfrak{T}(\Sigma \mathrm{F_D}) = -\int_{\mathrm{D}} (3\sigma_m\, \delta\varepsilon_m + s\, \delta e)\, \partial \mathrm{D},$$

$\partial \mathrm{D}$ désignant l'élément de volume et D le volume total occupé par la structure. Ce volume se décompose en : $\mathrm{D_0}$, volume de la « tranche » fluante ($\mathrm{D_0} = \mathrm{S_0}\, \Delta \mathrm{L}$), et $\mathrm{D} - \mathrm{D_0}$. Les éléments de $\mathrm{D} - \mathrm{D_0}$ travaillent élastiquement lorsque $q_1$ varie, et peut-être aussi lorsque $\alpha$ varie. Si nous négligeons ce dernier travail (nul lorsque le fluage n'entraîne aucune déformation de $\mathrm{D} - \mathrm{D_0}$), nous trouvons

$$\delta \mathfrak{T}(\Sigma \mathrm{F_{D-D_0}}) = -\gamma q_1\, \delta q_1, \qquad \text{avec} \quad \gamma = \mathrm{E}\int_{\mathrm{D-D_0}} \left[\frac{3}{1 - 2\nu}\left(\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial q_1}\right)^2 + \frac{1}{1+\nu}\left(\frac{\partial e}{\partial |q_1|}\right)^2\right]\partial \mathrm{D}.$$

Quant aux éléments de $\mathrm{D_0}$, s'ils ne travaillent que lorsque $q_2$ varie, les uns, occupant un volume $\mathrm{D}_{0p}$, travaillent dans le domaine plastique, tandis que les autres, occupant un volume $\mathrm{D}_{0e}$, travaillent dans le domaine élastique. Dans $\mathrm{D}_{0p}$, nous avons seulement à connaître $s$ parce que $\delta\varepsilon_m = 0$ en vertu de (7). Nous rendrons à la définition (7) de $s$ le caractère « newtonien » (caractère d'une force définie en fonction des paramètres-position, des paramètres-vitesse et du temps) en introduisant un paramètre caché. Si nous posons $e = e_e + e_p$, avec

$$\frac{1+\nu}{\mathrm{E}}\dot{s} = \dot{e}_e, \qquad f\left[\frac{1+\nu}{\mathrm{E}}(s - s_{\mathrm{M}})\right] = \dot{e}_p,$$

il vient les relations

$$s = \frac{\mathrm{E}}{1+\nu}(e_e - e_0) = \frac{\mathrm{E}}{1+\nu}(e_{\mathrm{M}} - e_0 + \varphi(\dot{e}_p))]$$

[$\varphi$ désigne la fonction inverse de $f$; $\varphi(\nu) = (\tau\nu)^{1/n}$ dans l'hypothèse de Nadaï-Hoff] qui, d'une part, définissent $s$, d'autre part, relient $e_p$ à $e$ par une équation différentielle

$$(8) \qquad [e \geqq e_{\mathrm{M}} : \quad e_p + \varphi(\dot{e}_p) = e - e_{\mathrm{M}}].$$

Le calcul s'achève en remarquant que la décomposition de $e$ en $e_e$ et $e_p$ correspond à la décomposition de $q_2$ en $\nu_{\mathrm{M}}$ et $\beta$. Posant

$$n_0 = \frac{\gamma(1+\nu)}{\mathrm{E}\left[\dfrac{\partial e(\mathrm{P}^*)}{\partial q_2}\right]^2 \mathrm{S_0 L}}$$

($n_0$ joue le rôle d'un *paramètre d'entaille*), il vient

$$[q_2 > \rho_M] : \quad \delta\mathfrak{F}(\Sigma F_{D_{0p}}) = -\gamma \frac{\Delta L}{n_0 L} F_2(\lambda)\,(q_2 - \beta)\,\delta q_2,$$

$F_2$ étant une fonction, croissante dans (o, 1), de la variable $\lambda = 1 - (\rho_M/q_2)$ telle que $\rho_M = e_M/[\partial e\,(P^*)/\partial q_2]$.

Le calcul du travail virtuel des éléments de $D_{0e}$ nécessite une nouvelle hypothèse :

$$\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial q_2} = \frac{\partial e}{\partial q_2}\bar{\eta} \quad \text{(avec } \bar{\eta} \text{ indépendant de P dans } S_0\text{)}.$$

Posant $\sigma_0 = 1 + 3\bar{\eta}^2(1+\nu)/(1-2\nu)$, il vient, par un calcul analogue au précédent ($K_2$, constante numérique positive) :

$$\delta\mathfrak{F}(\Sigma F_{D_{0e}}) = -\gamma \frac{\sigma_0}{n_0}\frac{\Delta L}{L}[K_2 - F_2(\lambda)]\,q_2\,\delta q_2.$$

D'où finalement

$$[q_2 > \rho_M] : \quad \delta\mathfrak{F}(\Sigma F_D) = -\gamma\left\{q_1\,\delta q_1 + \frac{\Delta L}{n_0 L}[F_2(\lambda)\,(q_2 - \beta) + \sigma_0\{K_2 - F_2(\lambda)\}\,q_2]\,\delta q_2\right\}.$$

Si maintenant la limite élastique varie d'un point à l'autre de $S_0$, nous appliquerons la règle de pondération (4). Pour ne pas soulever ici de difficulté accessoire, nous substituerons à $\lambda = 1 - (\rho_M/q_2)$ la fonction-échelon plus maniable :

$$\lambda = \mathcal{E}(q_2 - \rho_M) \qquad (q_2 < \rho_M : \mathcal{E} = 0;\ q_2 > \rho_M : \mathcal{E} = 1)$$

(ce qui réduit à un seul état l'ensemble des états d'équilibre élastoplastique de la structure). Il vient ainsi

$$\delta\mathfrak{F}(F_D) = -\gamma\left\{\left[1 + \frac{\sigma_0 K_2}{n_0}\frac{\Delta L}{L}(1-\theta)\right]q_1\,\delta q_1 + \frac{K_2}{n_0}\frac{\Delta L}{L}(\theta\alpha - \beta)\,\delta\alpha\right\}.$$

$\beta$ est lié à $\alpha$ et à $q_2$ par une équation différentielle qui se déduit, par la règle de pondération (4), de (8) mise sous la forme

$$(9) \qquad \frac{\partial e}{\partial q_2}\beta_i + \varphi\left(\frac{\partial e}{\partial q_2}\dot{\beta}_i\right) = \frac{\partial e}{\partial q_2}(q_2)_i - (e_M)_i.$$

Dans un but de simplification, nous remplacerons au préalable $\partial e/\partial q_2$ par sa moyenne prise sur l'aire fluante A de $S_0$ :

$$\frac{1}{A}\int_A \frac{\partial e}{\partial q_2}\,\partial S = \frac{\partial e(P^*)}{\partial q_2} D(\lambda),$$

D étant une fonction numérique positive de $\lambda$. En adoptant pour $\varphi(\nu)$ l'expression $(\tau\nu)^{1/n}$ de Nadaï-Hoff et supposant les $\dot{\beta}_i$ tous égaux, on parvient à

$$\beta + \chi(\theta)\,\varphi(\dot{\beta}) = \theta\alpha - \frac{H}{D_1},$$

avec

$$\chi(\theta) = \left[ \frac{\theta}{\frac{\partial e(\mathrm{P}^*)}{\partial q_2} \mathrm{D}_1} \right]^{1-\frac{1}{n}}, \qquad \mathrm{H}(q_2) = q_2 \theta - \int_0^{q_2} \theta \, dq_2, \qquad \mathrm{D}_1 = \mathrm{D}(1).$$

*Équations du mouvement.* — Il vient, pour la structure soumise à la force $\pi(t)$ agissant au point de référence L dans la direction du déplacement dominant :

$$(10) \quad \begin{cases} m_{11}\ddot{q}_1 + m_{12}\theta \dfrac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}} \ddot{\alpha} = -\gamma\left[1 + \dfrac{\sigma_0 \mathrm{K}_2}{n_0} \dfrac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}(1-\theta)\, q_1 + \pi \mathrm{L}\left(1 - g_1 c_0 \theta \dfrac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}}\right)\right., \\ m_{12}\theta \ddot{q}_1 + m_{22}\theta^2 \dfrac{\Delta \mathrm{L}}{\mathrm{L}} \ddot{\alpha} = -\gamma \dfrac{\mathrm{K}_2}{n_0}(\theta\alpha - \beta) + \pi \mathrm{L} g_1 c_0 \theta, \\ \beta + \chi(\theta)\varphi(\dot{\beta}) = \theta\alpha - \dfrac{\mathrm{H}}{\mathrm{D}_1}, \\ (1-\theta)\, q_1 + \theta\alpha = q_2. \end{cases}$$

Les paramètres sont : $q_1$ (*déformation élastique*), $q_2$ (*déformation élastoplastique*), $\alpha$ (*déformation plastique vraie*) et $\beta$ (*étirement*). Le système (10), valable pour

$$q_2 > \frac{(e_{\mathrm{M}})_{\mathrm{mini}}}{\frac{\partial e(\mathrm{P}^*)}{\partial q_2}}, \qquad \dot{q}_2 > 0,$$

permet de traiter, dans le domaine délimité par les hypothèses, un certain nombre de problèmes relatifs à l'évolution de la structure : relaxation, équilibre élastoplastique (avec la réserve faite plus haut), fluage primaire, fluage établi sous charge constante, petites vibrations autour d'un état de fluage établi, etc.

(*) Séance du 25 mars 1963.
(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 241.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3485.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Absorption et luminescence du triphénylène en solution étendue dans l'hexane à 77°K : mise en évidence d'une fluorescence par échelon (transition* $T^* \rightarrow T$). Note (*) de MM. **François Dupuy, Guy Nouchi** et **Auguste Rousset.**

En excitant une solution de triphénylène dans l'hexane-*n* à 77°K on a obtenu, outre les luminescences $T \rightarrow S$ et $S^* \rightarrow S$, une fluorescence par échelon, correspondant à une transition $T^* \rightarrow T$. Ces attributions sont confirmées par l'étude des absorptions $S^* \leftarrow S$ et $T^* \leftarrow T$.

La luminescence du triphénylène (ou 9.10-benzophénanthrène) en solution étendue à 77°K est remarquable par la longue durée de vie, 15,1 s, des molécules dans l'état triplet le plus bas. C'est pourquoi il suffit d'éclairer cette solution par la raie 310 mμ du mercure, qui est fortement absorbée, pour amener pratiquement toutes les molécules dans cet état triplet T, par conversion interne depuis l'état excité singulet $S^*$. Cette accumulation des molécules dans l'état T est une condition favorable pour mettre en évidence des transitions entre cet état T et les états triplets excités $T^*$, soit en absorption, soit en émission.

1. *Étude des absorptions* $S^* \leftarrow S$ *et* $T^* \leftarrow T$. — Le montage que nous avons utilisé est plus spécialement destiné à l'étude des spectres $T^* \leftarrow T$. En opérant sur des solutions étendues, cristallisées à 77°K, et en choisissant convenablement le solvant, ici l'hexane-*n*, on peut comme l'a montré Shpolsky ([1]) pour la transition $S^* \leftarrow S$, obtenir une meilleure résolution qu'en « solution vitreuse ([2]) ou en solution fluide ([3]). On éclaire donc la solution cristallisée, simultanément, avec les radiations ultraviolettes du mercure (lampe SP 500) et avec une source donnant un fond continu uniforme (lampe à hydrogène ou à filament de tungstène). Après diffusion par la surface de la solution, ce fond est analysé par un spectrographe. Grâce à deux secteurs tournants dont les rotations sont synchrones, on interrompt l'excitation par l'arc au mercure quand la fente du spectrographe est découverte.

Avec la plupart des carbures aromatiques on obtient à la fois les bandes $T^* \leftarrow T$ et $S^* \leftarrow S$, mais avec les solutions de triphénylène les bandes $S^* \leftarrow S$ disparaissent au bout de quelques secondes d'excitation par l'arc au mercure. Lorsqu'on supprime l'excitation c'est au contraire les bandes $T^* \leftarrow T$ qui disparaissent lentement tandis que les bandes $S^* \leftarrow S$ prennent de l'importance.

En absorption (*fig.* 1, transitions $T^* \leftarrow T$) nous avons retrouvé les mêmes bandes fortes signalées par G. Porter et M. W. Windsor ([3]) mais mieux structurées. Le premier système, d'intensité moyenne, comprend trois composantes 23 200 (F), 24 600 (m) et 25 980 $cm^{-1}$ (f). Le deuxième

système, plus intense, est formé de deux bandes larges dont les maximums se situent en 27 780 et 28 580 cm$^{-1}$.

Pour l'absorption S* ← S nous avons observé une structure vibrationnelle très nette dans les deux premiers systèmes, $^1L_b$ et $^1L_a$ de H. B. Klevens et J. R. Platt [4]. Sous l'effet de l'excitation par le fond continu de la lampe à hydrogène, on observe les plus fortes bandes de l'émission S* → S, ce qui permet de fixer approximativement la raie 0,0 absente, par la méthode du miroir. Les bandes S* ← S les plus intenses se classent en progressions de raison 1 400 cm$^{-1}$ et d'origines respectives 750, 1 325 et 1 404 cm$^{-1}$.

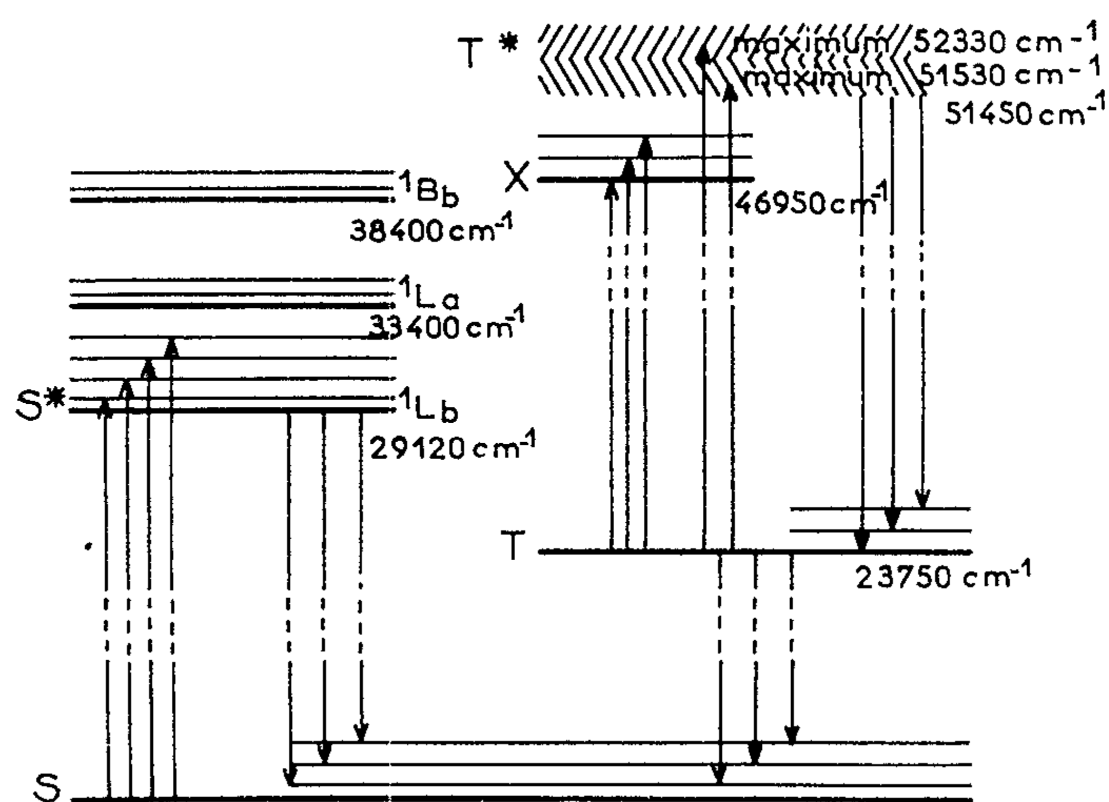



Fig. 1. — États électroniques et transitions dans la molécule de triphénylène.

2. *Étude de la luminescence.* — Si l'on éclaire avec la raie 310 mμ du mercure une solution étendue de triphénylène dans l'hexane normal, cristallisée à 77°K, on observe une luminescence comprenant deux spectres d'aspects très différents dont les enregistrements au microphotomètre sont reproduits dans la figure 2 (courbe 1). Un premier spectre, formé de raies fines, s'étend de 23 350 à 18 470 cm$^{-1}$; il est dû à la transition T → S; un deuxième spectre s'étendant de 28 370 à 24 180 cm$^{-1}$ comprend des bandes larges et intenses entre lesquelles paraissent quelques faibles bandes plus étroites. A travers un phosphoroscope type Becquerel, ce deuxième spectre disparaît entièrement.

On ne peut cependant attribuer ces bandes intenses à la fluorescence S* → S car nous avons vu, par l'étude de l'absorption, que dans une matrice d'hexane — *n* à 77°K les niveaux de l'état S* sont fins et qu'en conséquence une émission S* → S devrait être formée de bandes aussi fines que l'émission T → S. Au contraire, l'étude de l'absorption T* ← T nous a montré que les niveaux électroniques dans l'état T* sont larges. Nous avons attribué les bandes larges et intenses du deuxième spectre à la

fluorescence $T^* \rightarrow T$, sous l'effet de la raie excitatrice 310 mμ du mercure; ce serait donc un exemple de *fluorescence par échelon.*

Pour observer la fluorescence $S^* \rightarrow S$ il faut limiter l'effet du « pompage optique » qui amène toutes les molécules dans l'état T après une excitation prolongée. Grâce à un secteur tournant lentement (1 t/mn) on éclaire et l'on observe la solution pendant un intervalle de temps qui ne dépasse pas 2 s à chaque tour. Dans ces conditions, au début de chaque excitation,

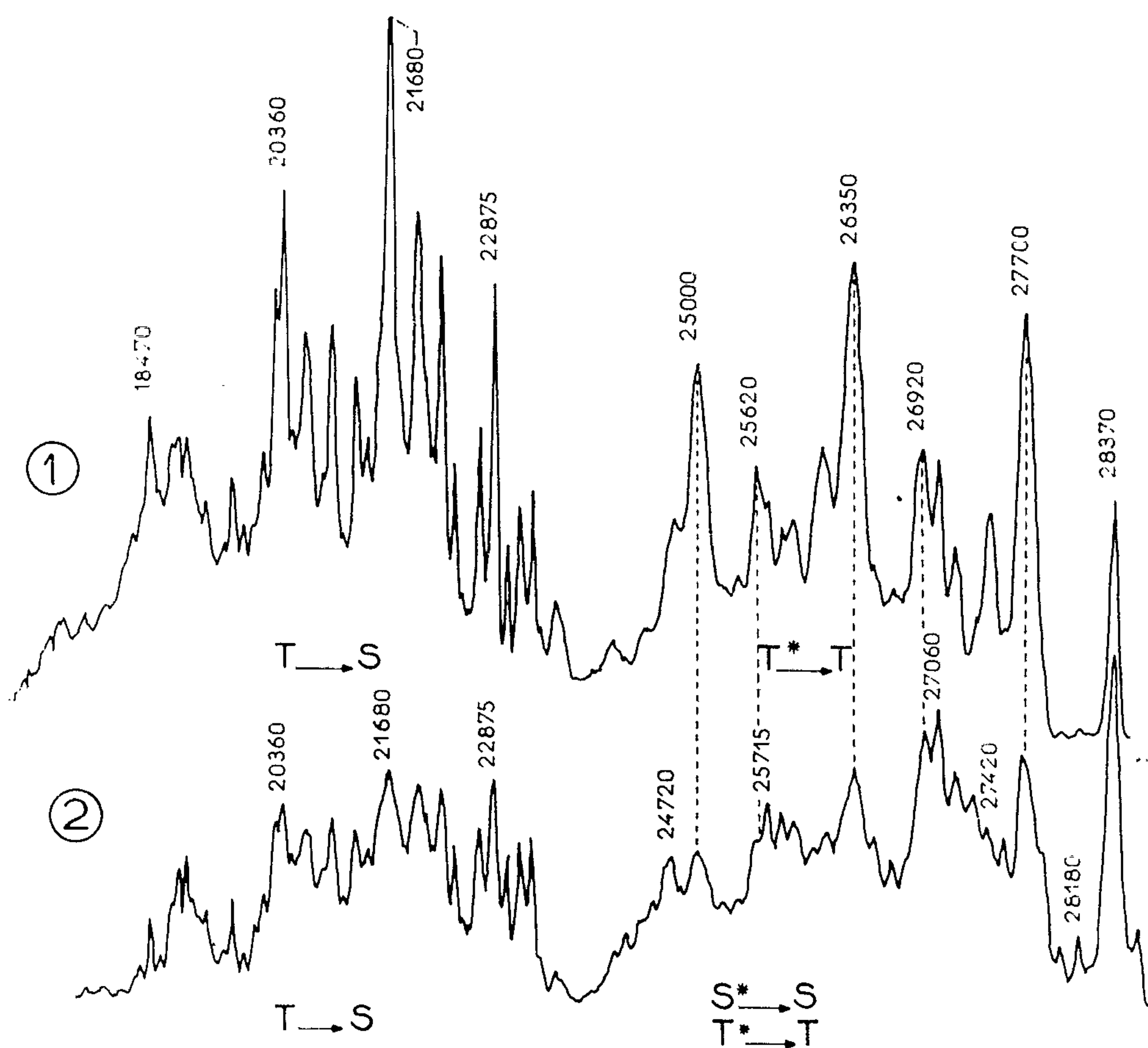



Fig. 2. — Luminescence d'une solution de triphénylène dans l'hexane cristallisée à 77°K. (1) excitation continue; (2) excitation intermittente.

on trouve toutes les molécules pratiquement dans l'état normal S; pendant les 2 s d'excitation, le peuplement du niveau $S^*$ et donc la transition $S^* \rightarrow S$ est avantagée par rapport au peuplement du niveau T et aux transitions $T \rightarrow S$ et $T^* \rightarrow T$ qu'on obtiendrait par une excitation prolongée.

Effectivement sur l'enregistrement du cliché obtenu dans ces conditions (courbe 2 de la figure 2) on voit que les intensités des larges bandes $T^* \rightarrow T$ et des bandes fines $T \rightarrow S$ sont réduites par rapport à l'intensité des bandes fines $S^* \rightarrow S$ qui apparaissent en plus grand nombre entre les résidus des bandes $T^* \rightarrow T$.

Si on laisse se réchauffer la solution, les bandes T → S et T* → T disparaissent tandis que les bandes S* → S perdent leur structure et se groupent en quatre bandes très larges dont les fréquences moyennes se placent entre celles des bandes T* → T.

L'analyse vibrationnelle du spectre S* → S conduit à un certain nombre de progressions de raison 1 310 $cm^{-1}$; les plus intenses ont pour raies origine 750, 940 et 1 420 $cm^{-1}$. A partir de ces mêmes fréquences nous avons pu rendre compte de la structure vibrationnelle de la transition T → S. Les fréquences des raies origines coïncident avec les fortes bandes observées en infrarouge ([5]).

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) E. V. Shpolski, *Optika i Spectroscopia*, 4, 1958, p. 620.
([2]) Mc Clure, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 670.
([3]) G. Porter et M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc.*, A, 245, 1958, p. 238.
([4]) H. B. Klevens et J. R. Platt, *J. Chem. Phys*,. 17, 1949, p. 470.
([5]) *Amer Petrol. Inst. Research*, (A.P.I.), serial n° 2242.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur les demi-groupes admettant un certain type de treillis de congruences.* Note (*) de M. **Jacques Grappy**, présentée par M. Jean Leray.

Étude de la structure d'un demi-groupe D dont le treillis $\mathcal{C}$ (D) des congruences est complémenté.

Soit D un demi-groupe; on appelle congruence de D une relation d'équivalence régulière à gauche et à droite dans D. L'ensemble $\mathcal{C}$ (D) des congruences de D est muni d'une structure de treillis complet [3].

Si D est un groupe G, $\mathcal{C}$ (G) est isomorphe au treillis des sous-groupes distingués de G. Lorsque G est abélien, on sait que $\mathcal{C}$ (G) est complémenté si et seulement si G est semi-simple [1]. En adaptant la démonstration de ce résultat, on montre que pour tout groupe G, $\mathcal{C}$ (G) est complémenté si et seulement si G est produit direct d'une famille de sous-groupes distingués simples.

Gluskin a étudié [1] les demi-groupes D avec zéro n'admettant pas de congruences propres.

Nous allons donner des conditions nécessaires pour que le treillis $\mathcal{C}$ (D) soit complémenté, et des conditions nécessaires et suffisantes pour certains types de demi-groupes.

Définition 1. — On dit qu'un sous demi-groupe S de D est un rétracté de D s'il existe un endomorphisme idempotent $f$ de D tel que $f(D) = S$.

Théorème 1. — *Si* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté, tout idéal bilatère non vide de* D *est un rétracté de* D.

Soit I un idéal bilatère non vide de D, et $\theta_I$ la congruence de D définie par

$$x \equiv y \quad (\theta_I) \quad \Leftrightarrow \quad x = y \quad \text{ou} \quad \{x, y\} \subseteq I.$$

Si $\theta'$ est un complément de $\theta_I$ dans $\mathcal{C}$ (D), la classe modulo $\theta'$ de tout élément $x$ de D contient un élément de I et un seul, qu'on notera $f_I(x)$. L'application $x \rightarrow f_I(x)$ est un endomorphisme idempotent de D et $f_I(D) = I$.

Les relations $f_I(x).i = x.i$, $i.f_I(x) = i.x$, $\forall x \in D$, $\forall i \in I$ permettent de prolonger une congruence $\varphi \in \mathcal{C}$ (I) en une congruence $\theta \in \mathcal{C}$ (D) définie par

$$x \equiv y\,(\theta) \quad \Leftrightarrow \quad x = y \quad \text{ou} \quad \{x, y\} \subseteq I \quad \text{et} \quad x \equiv y\,(\varphi).$$

Si $\theta'$ est un complément de $\theta$ dans $\mathcal{C}$ (D), la restriction $\varphi'$ de $\theta'$ à I est un complément de $\varphi$ dans $\mathcal{C}$ (I).

Théorème 2. — *Si* $\mathcal{C}$ (D) *est un treillis complémenté, pour tout idéal bilatère non vide* I *de* D, $\mathcal{C}$ (I) *est un treillis complémenté.*

On notera $\{I_\alpha\}_{\alpha \in E}$ l'ensemble des idéaux bilatères non vides de D. L'ensemble E est ordonné par : $\alpha \leq \beta \Leftrightarrow I_\beta \subseteq I_\alpha$. E possède un plus petit élément noté o et $D = I_0$.

Théorème 3. — *Si* $I_0 = D$ *est un idéal principal, et si* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté, chaque idéal bilatère* $I_\alpha$ *est principal et* E *est un ensemble bien ordonné.*

Nous supposerons désormais que D possède un élément neutre $e_0$. $e_\alpha = f_{I_\alpha}(e_0)$ est alors élément neutre de $I_\alpha$ et

$$f_{I_\alpha}(x) = e_\alpha . x = x . e_\alpha, \quad \forall x \in D.$$

A toute congruence $\theta \in \mathcal{C}$ (D) est associée une équivalence $R_\theta$ de E

$$\alpha \equiv \beta \, (R_\theta) \quad \Leftrightarrow \quad e_\alpha \equiv e_\beta \, (\theta).$$

Lemme 1. — $\mathcal{C}$ (E) *désignant le treillis des équivalences convexes de* E, *l'application* $\theta \to R_\theta$ *est un homomorphisme du treillis* $\mathcal{C}$ (D) *sur le treillis* $\mathcal{C}$ (E).

Lemme 2. — E *étant un ensemble bien ordonné* $\mathcal{C}$ (E) *est un treillis complémenté si et seulement si* ord (E) $\leq \omega$ ($\omega$ *désigne l'ordinal de l'ensemble* **N** *des entiers* $\geq$ o).

Les lemmes 1 et 2 permettent de compléter le théorème 3.

Théorème 4. — *Soit* D *un demi-groupe unitaire. Si* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté,* ord (E) $\leq \omega$.

Nous pouvons donc supposer que E est un segment [o, *k*] de **N**, ou que E = **N**. $D_n$, $n \in E$, désignera l'ensemble des éléments de D qui engendrent chacun l'idéal principal $I_n$. Pour tout couple $(n, p)$, $n > p$ la restriction $f_{np}$ de $f_{I_n}$ à $D_p$ est une application de $D_p$ dans $D_n$.

La limite inductive $\overline{D} = \varinjlim (D_p, f_{np})$ n'est autre que le demi-groupe quotient $D/\rho$, où $\rho$ est la congruence de D définie par

$$x \equiv y \, (\rho) \quad \Leftrightarrow \quad \exists n \in E, \qquad e_n x = e_n y.$$

$\overline{D}$ est un demi-groupe simple. Désignons par $\overline{x}$ la classe de $x \in D$ dans $\overline{D}$. A toute congruence $\theta \in \mathcal{C}$ (D) est associée $\overline{\theta} \in \mathcal{C}(\overline{D})$

$$\overline{x} \equiv \overline{y} \, (\overline{\theta}) \quad \Leftrightarrow \quad \exists x' \in \overline{x}, \quad \exists y' \in \overline{y} : x' \equiv y' \, (\theta)$$

et l'application $\theta \to \overline{\theta}$ est un homomorphisme du treillis $\mathcal{C}$ (D) sur le treillis $\mathcal{C}(\overline{D})$.

Théorème 5. — *Soit* D *un demi-groupe unitaire. Si* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté,* $\mathcal{C}(\overline{D})$ *est complémenté.*

Les ensembles $D_n$ ne semblent pas être en général des sous-demi-groupes de D.

THÉORÈME 6. — *Soit* D *un demi-groupe unitaire, réunion de demi-groupes simples* [2]. *Si* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté, pour tout* $n \in \mathrm{E}$, $\mathrm{D}_n$ *est un sous-demi-groupe simple de* D *et pour tout couple* $(n, p)$, $n > p$ *d'éléments de* E, $f_{np}$ *est un isomorphisme de* $\mathrm{D}_p$ *dans* $\mathrm{D}_n$.

DÉFINITION 2. — On dira qu'un demi-groupe D est une $\mathcal{C}$-chaîne de demi-groupes simples unitaires si les conditions suivantes sont vérifiées :

1° D est la réunion d'une famille $\{\mathrm{D}_n\}_{n \in \mathrm{E}}$ de sous-demi-groupes simples deux à deux disjoints, et $\mathrm{E} \preceq \mathbf{N}$. Chaque $\mathrm{D}_n$ possède un élément unité $e_n$.

2° Pour tout couple $(n, p)$, $n \geq p$, d'éléments de E il existe un isomorphisme $f_{np}$ de $\mathrm{D}_p$ dans $\mathrm{D}_n$; $f_{np}(e_p) = e_n$, $f_{n,n}$ est l'application identique de $\mathrm{D}_n$ et si les éléments $n$, $p$, $q$ de E vérifient $n > p > q$, on a $f_{np} \circ f_{pq} = f_{nq}$.

On posera $\overline{\mathrm{D}} = \varinjlim (\mathrm{D}_n)$.

3° Si $x \in \mathrm{D}_n$, $y \in \mathrm{D}_p$, $n \geq p$, on a

$$xy = x f_{np}(y) \quad \text{et} \quad yx = f_{np}(y)\, x.$$

Soit D une $\mathcal{C}$-chaîne de demi-groupes simples unitaires. Pour tout $x \in \mathrm{D}$ notons $h(x)$ l'entier de E tel que $x \in \mathrm{D}_{h(x)}$. Si $\theta \in \mathcal{C}(\mathrm{D})$, soit $\overline{\theta} \in \mathcal{C}(\overline{\mathrm{D}})$ la congruence de $\overline{\mathrm{D}}$ qui lui est associée. Si $\overline{\theta}'$ est un complément de $\overline{\theta}$ dans $\mathcal{C}(\overline{\mathrm{D}})$ et $\mathrm{R}'_\theta$ un complément de $\mathrm{R}_\theta$ dans $\mathcal{C}(\mathrm{E})$, définissons $\theta' \in \mathcal{C}(\mathrm{D})$

$$x \equiv y\,(\theta') \;\rightleftharpoons\; h(x) \equiv h(y)\;(\mathrm{R}'_\theta) \quad \text{et} \quad \overline{x} \equiv \overline{y}\,(\overline{\theta}')$$

$\theta'$ est un complément de $\theta$ dans $\mathcal{C}$ (D). Utilisant le théorème 6, on obtient :

THÉORÈME 7. — *Soit* D *un demi-groupe unitaire, réunion de demi-groupes simples. Le treillis* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté si et seulement si* D *est une* $\mathcal{C}$*-chaîne de demi-groupes simples unitaires et* $\mathcal{C}(\overline{\mathrm{D}})$ *est complémenté.*

THÉORÈME 8. — *Soit* D *un demi-groupe commutatif et unitaire. Le treillis* $\mathcal{C}$ (D) *est complémenté si et seulement si* D *est une* $\mathcal{C}$*-chaîne de groupes abéliens semi-simples.*

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) BOURBAKI, *Algèbre*, chap. 8.

(2) A. H. CLIFFORD et G. B. PRESTON, *The algebraic theory of semi-groups*, American Mathematic Society, 1961, chap. 4.

(3) M.-.L DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Leçons sur la théorie des treillis* (*Cahiers scientifiques*, fasc. XXI, Gauthier-Villars, Paris, p. 175).

(4) GLUSKIN, *Akad. Nauk S.S.S.R.*, nouv. série, 103, 1955, p. 5-8.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Interpolation des fonctions analytiques molles sur la boule unité d'un corps valué complet localement compact.* Note (*) de Mme **Yvette Amice**, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note répond à une question que M. Lazard m'avait posée sur la caractérisation des fonctions analytiques molles par leurs séries d'interpolation. Nous conserverons les notations d'une Note [1] précédente; de plus, $v(x)$ désignera la valuation de $x$ normalisée par $w(p) = 1$.

Définition. — *Nous dirons qu'une fonction* $f \in \mathcal{C}(A, K)$ *est analytique molle sur* A *si, quel que soit* $a \in A$, *il existe une série entière en* $x - a$ *dont la somme coïncide avec* $f$ *dans un voisinage de* $a$. *Nous noterons* AM (A) *le sous-espace de* $\mathcal{C}$ (A, K) *formé des fonctions analytiques molles sur* A.

A étant compact, on peut définir pour toute $f \in$ AM (A) un « ordre d'analyticité molle » sur A, comme plus petit entier $h$ tel que $f$ soit analytique (strictement) sur chaque classe modulo $\mathfrak{M}^h$. Nous noterons AM$h$ (A) le sous-espace de AM (A) formé des fonctions analytiques molles d'ordre $h$ sur A. AM0 (A) est alors l'espace des fonctions analytiques strictes sur A. Par exemple, le prolongement continu de l'exponentielle défini dans [1] est un élément de AM1 ($Z_p$).

Nous avons alors le

Théorème. — *Soit* $f \in \mathcal{C}$ (A, K), $(u_n)_{n\in N}$ *une suite très bien répartie sur* A [*cf.* [1]], *et*

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n q_n(x),$$

*la série d'interpolation de* $f$ *sur la suite* $u_n$, *pour que* $f \in$ AM$h$ (A), *il faut et il suffit que*

$$v(a_n) - v(\pi)\left(\sum_{k \geq n+s} \left[\frac{n}{p^{rk}}\right]\right) \to +\infty \qquad \textit{quand} \quad n \to +\infty.$$

Si $r = 1$, en particulier si $K = Q_p$ (ou si K est totalement ramifié sur $Q_p$) [2], cette condition peut s'écrire

$$|a_n| \Big/ \left|\left[\frac{n}{p^h}\right]!\right|^{\frac{1}{N}} \to 0,$$

où N est le degré de K sur $Q_p$.

La démonstration du théorème se fonde sur les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Soit* $\Omega$ *le complété de la fermeture algébrique de* K, $\mathfrak{A}$ *l'anneau de valuation de* $\Omega$. *Pour* $g \in$ AM$h$ (A) *et* $a \in$ A, *posons*

$$v_{a,h}(g) = \operatorname*{Inf}_{x \in a+\pi} h_{\mathfrak{A}}(v(g(x))),$$
$$v_{A,h}(g) = \operatorname*{Inf}_{a \in A} (v_{a,h}(g)).$$

et

$$\| g \|_{A,h} = \frac{1}{p} v_{A,h}(g).$$

*Alors,* AM$h$(A) *muni de la norme* $\| g \|_{A,h}$ *est un espace de Banach sur* K.

Lemme 2. — *Soit* $(u_n)_{n \in N}$, *une suite très bien répartie dans* A *et*

$$p_n(x) = (x - u_0) \ldots (x - u_{n-1}),$$

*on a, pour* $n \geq 1$,

$$0 \leq v_{A,h}(p_n) = v(\pi) \left( \sum_{s=1}^{h} \left[ \frac{n}{p^{sr}} \right] \right) \leq h.$$

Corollaire. — *Soit*

$$\lambda = \underline{\lim} \left\{ \left( v(a_n) - v(\pi) \sum_{k \geq h+1} \left[ \frac{n}{p^{rk}} \right] \right) \Big/ \left[ \frac{n}{p^{rh}} \right] \right\},$$

*alors* $|\pi|^{h-\lambda}$ *est la borne inférieure des rayons de convergence des séries de Taylor de* $f$ *aux différents points de* A.

Ce corollaire donne en particulier une estimation de l'ordre de décroissance de $a_n$, pour une fraction rationnelle n'ayant pas de pôle dans A, en fonction de la plus petite distance d'un point de A à un pôle.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) Y. Amice, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1650.

(2) M. J. Hily m'a signalé qu'il connaît une autre démonstration (non publiée) d'un critère équivalent dans le cas où $K = Q_p$ et $u_n = n$.

(*Faculté des Sciences d'Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE *p*-ADIQUE. — *Séries d'interpolation pour les fonctions de plusieurs variables p-adiques.* Note (*) de M. **Jacques Hily**, présentée par M. Paul Montel.

A partir de l'étude de fonctions continues de plusieurs variables, on précise un énoncé de K. Mahler; on en déduit une caractérisation des fonctions strictement dérivables et des fonctions analytiques molles.

*Notations, rappel.* — $Q_p$ désigne le corps $p$-adique, $Z_p$ l'anneau des entiers de $Q_p$; $|a|_p$ est la valuation sur $Q_p$; N l'ensemble des entiers positifs ou nul.

K. Mahler a établi la condition nécessaire et suffisante pour que $f: Z_p \to Q_p$ soit continue est qu'il existe une suite $(a_n)_{n\in N}$ de limite o telle qu'on ait

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(n),$$

où

$$P_n(x) = \frac{\prod_{j=0}^{n-1} (x - j)}{n!} \quad \text{si } n > 0; \qquad P_0(x) = 1.$$

De plus, on a alors

$$a_n = \sum_{k=0}^{n} (-1)^{n-k} C_n^k f(k).$$

En outre, la suite $P_n(x)$ est orthonormale au sens de ([6]).

*Fonctions g.* — $Z_p \times Z_p \to Q_p$ continues par rapport à chacune des deux variables. $g(x, y)$ est pour tout $y$ continue en $x$. On a donc

$$g(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(y) P_n(x), \qquad \text{avec } \lim_{n \to \infty} g_n(y) = 0.$$

De plus, $g_n$ est continue.

Donc

$$g_n(y) = \sum_{m=0}^{\infty} a_{n,m} P_m(y).$$

En outre ([2]), $g(x, y)$ est continue en tout point du complémentaire d'un ensemble E rare dans $Z_p Z_p$. Donc, sur tout compact K ($K \cap E = \varnothing$), la famille $(a_{m,n} P_n(x) P_m(y))$ est sommable. En utilisant la remarque ([6]), on en déduit que $(a_{m,n})_{(m,n)\in K}$ est sommable.

Inversement, s'il existe un ensemble rare E et si la famille $(a_{m,n}P_n(x)P_m(y))$ est sommable pour tout $(x, y) \notin E$, la fonction

$$g(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} a_{n,m} P_n(x) P_m(y)$$

est continue en tout point $(x, y) \notin E$. Des exemples [(4), (5)] permettent de voir que $g$ peut n'être pas continue en $x$ ou en $y$ aux points de E ou ne pas être définie.

*Étude des fonctions à dérivée continue.* — Si $f'$ est continue, la fonction $g(x, y)$,

$$g(x, y) = \frac{f(x+y+1) - f(x)}{y+1} \quad \text{si } y \neq -1,$$
$$g(x, y) = f'(x) \quad \text{si } y = -1$$

est continue; on a

$$a_{n,m} = \frac{a_{n+m+1}}{m+1}.$$

On a donc

$$f'(x) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{a_{n+m+1}}{m+1} \quad [\text{résultat de } (^6)].$$

Inversement, s'il existe E rare tel que $E \cap Z_p \times (-1)$ soit rare et si la famille $[(a_{n+m+1}/m+1) P_n(x) P_m(y)]$ est sommable pour $(x, y) \notin E$, la fonction $f$ admet une dérivée dans le complémentaire d'un ensemble rare, $f'$ étant continue dans ce complémentaire.

Si $E = \emptyset$, $f$ est strictement dérivable et l'on a :

THÉORÈME. — *$f(x)$ est strictement dérivable à la condition nécessaire et suffisante que* $\lim_{n \to \infty} n \, |a_n|_p = 0$.

Cette condition est, en effet, équivalente à la sommabilité de la famille précédente.

*Application aux fonctions analytiques molles.* — Si $f$ est analytique molle, il existe une partition de $Z_p$ en boules de rayon $\rho$ telle que, sur chaque boule, $f$ coïncide avec une fonction analytique.

Posons

$$f_{k+1}(x, y_1, \ldots, y_{k+1}) = \frac{f_k(x + y_{k+1} + 1, y_1, \ldots, y_k) - f_k(x, y_1, \ldots, y_k)}{1 + y_{k+1}},$$
$$f_0(x) = f(x),$$

les $y_i (i \in N)$ étant des variables dans $Z_p$.

On vérifie que $f_k$ est une fonction continue de l'ensemble des variables et que

$$|f_k(x, y_1, \ldots, y_k)|_p \leq \frac{C}{\rho^k}, \qquad \text{où } C = \sup_{x \in Z_p} |f(x)|_p.$$

De plus,

$$f_k(x, y_1, \ldots, y_k) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=1}^{\infty} \cdots \sum_{m_k=1}^{\infty} \frac{a_{n+m_1+\ldots+m_k}}{m_1 \ldots m_k} \mathrm{P}_n(x)\, \mathrm{P}_{m_1-1}(y_1) \ldots \mathrm{P}_{m_k-1}(y_k).$$

D'où

$$\left| \frac{a_{n+m_1+\ldots+m_k}}{m_1 \ldots m_k} \right| \leq \frac{C}{\rho^k}.$$

Ce qui implique

$$\left| \frac{a_n}{n\,!} \right|_p \leq \frac{C}{\rho^n}.$$

Inversement, si $\overline{\lim}_{n \to \infty} | a_n | n\,! |_p^{1/n} = 1/\rho$, on voit que les formules précédentes permettent de calculer le développement de Taylor de $f$ au voisinage de $x \in \mathrm{N}$, ce développement convergeant dans une boule de rayon inférieur à $\rho$ de centre $x$.

Théorème. — *$f(x)$ est analytique molle à la condition nécessaire et suffisante que*

$$\lim_{n \to \infty} a_n = 0 \quad \textit{et que} \quad \overline{\lim}_{n \to \infty} \left| \frac{a_n}{n\,!} \right|_p^{\frac{1}{n}} < +\infty.$$

*Si $f$ est analytique dans une boule de rayon supérieur à 1, ces formules permettent de déterminer ce rayon.*

Ces résultats peuvent se généraliser aux fonctions définies sur la boule unité d'une extension de degré fini de $\mathrm{Q}_p$; (1) fournit une démonstration du même résultat en se plaçant directement dans une telle extension.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Y. Amice, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2983.

(2) Bourbaki, *Topologie générale*, chap. IX, § 5, exerc. 14, 20.

(3) Dieudonné, *Bull. Sc. Math.*, (2), 68, 1944, p. 79-95.

(4) Hily, *Interpolation des fonctions continues d'après K. Mahler*, Séminaire Delange-Pisot, Paris, 1962-1963.

(5) Mahler, *J. Reine Angew. Math.*, 199, 1958, p. 23-34.

(6) Serre, *Endomorphismes complètement continus des espaces de Banach p-adiques*, Publ. Math. I. H. E. S., n° 12, Presses universitaires, Paris, 1962

TOPOLOGIE. — *Sur la cohomologie à coefficients complexes des variétés de Stein.* Note (*) de MM. **Jean Frenkel** et **François Norguet**, présentée par M. Jean Leray.

On généralise un théorème de J.-P. Serre ([1]) établissant un isomorphisme entre cette cohomologie et l'homologie du complexe des formes différentielles holomorphes sur la variété; les résultats subsistent partiellement sur certaines autres variétés complexes.

1. Soient : X une variété analytique complexe; $d'$ (resp. $d''$) la composante de bidegré (1, 0) [resp. (0, 1)] de l'opérateur $d = d' + d''$ de différentiation extérieure; $Z^{p,q}$, $B^{p,q}$, $R^{p,q}$, $S^{p,q}$ les espaces des formes différentielles indéfiniment différentiables sur X (ou des courants) de type $(p, q)$ qui sont respectivement $d$-fermées, de la forme $du$, de la forme $d'\,d''\,u$, de la forme $d'\,u$, avec $d''\,u = 0$. On a évidemment

$$R^{p,q} \subset S^{p,q} \subset B^{p,q} \subset Z^{p,q}.$$

Posons

$$H^{p,q} = Z^{p,q}/R^{p,q}, \qquad K^{p,q} = Z^{p,q}/S^{p,q}, \qquad L^{p,q} = Z^{p,q}/B^{p,q},$$

et soit $H^k(X, \mathbf{C})$ le $k^{\text{ième}}$ espace de cohomologie de X à coefficients complexes. Par passage aux quotients l'automorphisme identique de $Z^{p,q}$ (resp. l'homomorphisme de de Rham, qui à une forme fermée fait correspondre sa classe de cohomologie complexe) définit des épimorphismes

$$F^{p,q} : \ H^{p,q} \to K^{p,q} \quad \text{et} \quad G^{p,q} : \ K^{p,q} \to L^{p,q}$$

[resp. un homomorphisme $I^{p,q} : L^{p,q} \to H^{p+q}(X, \mathbf{C})$]. Posons

$$V^{p,q} = I^{p,q} \circ G^{p,q}, \qquad U^{p,q} = V^{p,q} \circ F^{p,q}.$$

Soit enfin $\Omega^p$ le faisceau des germes de $p$-formes différentielles holomorphes sur X. Nous conviendrons que l'un quelconque de ces espaces est réduit à $\{0\}$ si l'un de leurs degrés est $< 0$.

2. Proposition 1. — *Si* $H^q(X, \Omega^p) = 0$, *il existe un homomorphisme* $E^{p,q}$ *de* $H^{p,q}$ *dans* $K^{p+1,q-1}$ *qui est surjectif (resp. injectif) si de plus* $H^{p+1}(X, \Omega^{q-1}) = 0$ [*resp.* $H^p(X, \Omega^{q-1}) = 0$].

Soit, en effet, $t \in Z^{p,q}$; comme $d''\,t = 0$ et que $H^q(X, \Omega^p) = 0$, le théorème de Dolbeault ([2]) implique l'existence d'une forme (ou d'un courant) $u$ de type $(p, q-1)$ telle que $t = d''\,u$; la classe modulo $S^{p+1,q-1}$ de l'élément $d'\,u$ de $Z^{p+1,q-1}$ ne dépend pas du choix de $u$; de plus, si $t = d'\,d''\,\varphi$, on peut prendre $u = -d'\,\varphi$ et alors $d'\,u = 0$. La correspondance $t \to d'\,u$ définit $E^{p,q}$ par passage aux quotients.

Si $H^{p+1}(X, \Omega^{q-1}) = 0$, toute forme (ou courant) $s \in Z^{p+1,q-1}$ s'écrit $s = d'\,u$, et sa classe modulo $S^{p+1,q-1}$ est l'image de $t = d''\,u$.

Si $H^p(X, \Omega^{q-1}) = 0$, soit $t \in Z^{p,q}$ tel que $t = d''u$ avec $d'u = d'v$ et $d''v = 0$ ; $u - v$ est de type $(p, q-1)$ et $d'$-fermé, donc de la forme $d'w$ et

$$t = d''(v + d'w) \in R^{p,q}.$$

Proposition 2. — *Si* $H^q(X, \Omega^p) = 0$, *alors*

$$V^{p+1,q-1} \circ E^{p,q} + U^{p,q} = 0.$$

En effet, $t + d'u = du$.

3. Théorème. — *Soit* $m$ *un entier* $\geqq 0$ ; $F^{0,m}$ *est un isomorphisme. Supposons que si* $1 \leqq k \leqq m$, *alors*

$$H^k(X, \Omega^{m-k-1}) = H^k(X, \Omega^{m-k}) = 0;$$

*dans ces conditions,* $V^{m,0}$, $G^{m,0}$, $I^{m,0}$ et $I^{0,m}$ *sont des isomorphismes et* $U^{m-k,k}$, $V^{m-k,k}$, $F^{m-k,k}$, $G^{m-k,k}$, $I^{m-k,k}$ *sont des isomorphismes pour* $1 \leqq k \leqq m-1$.

En effet, $S^{0,m} = R^{0,m} = 0$ ; d'après l'hypothèse, la démonstration du théorème de Serre telle qu'elle figure dans [1] montre que $V^{m,0}$ est un isomorphisme, donc aussi $I^{m,0}$ et $G^{m,0}$, puisque $G^{m,0}$ est surjectif ; de plus, le passage aux imaginaires conjugués montre que $L^{m,0}$ et $L^{0,m}$ sont isomorphes.

Achevons la démonstration par récurrence sur $k$ ; si $1 \leqq k \leqq m-1$, la proposition 1 implique que $E^{m-k,k}$ est un isomorphisme ; par hypothèse de récurrence, $V^{m-k+1,k-1}$ aussi, et vu la proposition 2, $U^{m-k,k}$ aussi. Mais, puisque $F^{m-k,k}$ et $G^{m-k,k}$ sont surjectifs, cela entraîne qu'ils sont des isomorphismes ainsi que $I^{m-k,k}$ et $V^{m-k,k}$.

*Remarque.* — Il est clair que, puisque $R^{m,0} = 0$ et $S^{m,0} \neq 0$ en général, $F^{m,0}$ et $G^{0,m}$, donc $U^{m,0}$, $U^{0,m}$ et $V^{0,m}$ ne sont pas injectifs en général.

Corollaire 1. — *Dans les hypothèses du théorème, pour qu'une forme (ou un courant) de type* $(p, q)$, *avec* $p + q = m$, $p > 0$, $q > 0$ *soit de la forme* $t = d'd''u$, *il faut et il suffit qu'elle soit de la forme* $t = ds$.

Corollaire 2. — *Sur une variété de Stein, l'homomorphisme de de Rham induit un isomorphisme de* $H^{p,q}$ *(resp.* $K^{p,q}$ ; *resp.* $L^{p,q}$) *sur* $H^{p+q}(X, \mathbf{C})$ *pour* $p > 0$, $q > 0$ *(resp.* $p > 0$, $q \geqq 0$ ; *resp.* $p \geqq 0$, $q \geqq 0$).

(*) Séance du 25 mars 1963.

[1] J.-P. Serre, *Colloque sur les fonctions de plusieurs variables*, Bruxelles, 1953, p. 57-68 (*voir* p. 57 et 58).

[2] P. Dolbeault, *Thèse*, Paris, 1955 ; *Ann. Math.*, 64, 1956, p. 84-130 (*voir* th. 1-4, p. 98).

(*Institut de Mathématique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorèmes de trace.*
Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, présentée par M. Jean Leray.

Étude des traces d'espaces fonctionnels définis par des propriétés des dérivées fractionnaires.

1. *Préliminaires.* — Soit E un espace de Banach, on note $L^p_\alpha(E)$ l'espace des fonctions $u$ telles que $t^\alpha u(t) \in L^p_+(E)$ (1).

$W^{m,p}_\alpha(E) = H^{m,p}_\alpha(E)$ désigne l'espace des fonctions $u$ telles que

$$u, \quad u', \quad \ldots, \quad u^{(m)} \in L^p_\alpha(E).$$

On introduit les espaces intermédiaires entre $W^{m+1,p}_\alpha(E)$ et $W^{m,p}_\alpha(E)$ :

*a.* Par la méthode réelle [(2), (3)], en posant

$$W^{s,p}_\alpha(E) = S(p, \theta, W^{m+1,p}_\alpha(E); p, \theta - 1, W^{m,p}_\alpha(E)) \qquad \text{pour } s = m + 1 - \theta, \quad 0 < \theta < 1;$$

*b.* Par la méthode complexe [(4), (5)], en posant

$$H^{s,p}_\alpha(E) = [W^{m+1,p}_\alpha(E), W^{m,p}_\alpha(E)]_\theta \qquad \text{pour } s = m + 1 - \theta, \quad 0 < \theta < 1 \quad (6).$$

Enfin, $\mathcal{D}(\Omega; E)$ [resp. $\mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)$] est l'espace des fonctions indéfiniment dérivables à support compact dans $\Omega$ (resp. $\overline{\Omega}$) et à valeurs dans E, avec $\Omega = ]0, +\infty[$. Nous utiliserons le

Lemme. — *Pour* $1 \leq p < +\infty$ *et* $0 < \alpha + (1/p) < s$, $\mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)$ *est dense dans* $W^{s,p}_\alpha(E)$ *et* $H^{s,p}_\alpha(E)$, *et l'application* $u \to u(0)$ *de* $\mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)$ *dans* E *se prolonge en une application linéaire continue, notée* $\gamma_0$ *de* $W^{s,p}_\alpha(E)$ *et* $H^{s,p}_\alpha(E)$ *dans* E.

*Remarque* 1. — Les restrictions $0 < \alpha + (1/p) < s$ sont justifiées par le fait que (au moins lorsque $1 < p < +\infty$ et E est réflexif) $\mathcal{D}(\Omega; E)$ est dense dans $W^{s,p}_\alpha(E)$ et $H^{s,p}_\alpha(E)$ pour $\alpha + (1/p) \leq 0$ et pour $\alpha + (1/p) \geq s$.

*Démonstration.* — La densité de $\mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)$ est élémentaire. Le résultat est bien connu pour $s$ entier [(2), (7)]. Pour $s$ non entier nous nous ramenons au cas précédent en observant que :

(i) L'opérateur $M_n$ ($n$ entier $\geq 0$)

$$M_n u(t) = \varphi(t) \frac{n+1}{t^{n+1}} \int_0^t s^n u(s)\, ds \quad (8)$$

est, grâce à l'inégalité de Hardy, linéaire continu de $W^{m,p}_\alpha(E)$ dans $W^{m+1,p}_{\alpha+1}(E)$ et de $W^{m+1,p}_\alpha(E)$ dans lui-même pour $\alpha + (1/p) < n + 1$ ; donc, par interpolation, $M_n$ applique continûment $W^{s,p}_\alpha(E)$ et $H^{s,p}_\alpha(E)$ dans $W^{m+1,p}_{\alpha+\theta}(E)$;

(ii) $(M_n u)(0) = u(0)$ pour $u \in \mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)$. En conséquence, puisque $\alpha + \theta + (1/p) < m + 1$, $u \to \gamma_0 u$ est composé des deux applications continues :

$$u \to M_n u \to \gamma_0(M_n u) = (M_n u)(0) \qquad [\text{pour } u \in \mathcal{D}(\overline{\Omega}; E)].$$

*Remarque* 2. — Pour définir $\gamma_0$ dans $W_\alpha^{s,\infty}(E)$ et $H_\alpha^{s,\infty}(E)$ ($0 < \alpha < s$), on choisit $p < +\infty$, tel que $\alpha + (1/p) < s$, et l'on pose

$$\gamma_0 u = \gamma_0(\varphi u) \quad (^8)$$

(ceci a un sens, puisque $u \to \varphi u$ est évidemment linéaire continue de $W_\alpha^{s,\infty}(E)$ [resp. $H_\alpha^{s,\infty}(E)$] dans $W_\alpha^{s,p}(E)$ [resp. $H_\alpha^{s,p}(E)$] et ne dépend pas du choix de $p$).

2. *Nous donnons une caractérisation de l'image par* $\gamma_0$ *de certains sous-espaces de* $W_\alpha^{s,p}(E)$ *et* $H_\alpha^{s,p}(E)$ : Soient D et E deux espaces de Banach avec $D \subset E$. On pose, par *définition*,

$$W^s(p, \alpha; D, E) = L_\alpha^p(D) \cap W_\alpha^{s,p}(E),$$
$$H^s(p, \alpha; D, E) = L_\alpha^p(D) \cap H_\alpha^{s,p}(E).$$

Il résulte du lemme, que $\gamma_j u = \gamma_0 u^{(j)}$ est linéaire continue de ces espaces dans E, pour $0 < \alpha + (1/p) < s - j$, ce qui justifie la

Définition. — $T_j^s(p, \alpha; D, E)$ [*resp.* $\Gamma_j^s(p, \alpha; D, E)$] *est l'image par* $\gamma_j$ *de* $W^s(p, \alpha; D, E)$ [*resp.* $H^s(p, \alpha; D, E)$] *munie de la topologie image par* $\gamma_j^\bullet$ *de la topologie de*

$$W^s(p, \alpha; D, E)/\gamma_j^{-1}(\{0\}) \quad [\textit{resp.}\ H^s(p, \alpha; D, E)/\gamma_j^{-1}(\{0\})].$$

Ces espaces [intermédiaires au sens de ([7]) entre D et E] coïncident pour $s$ entier avec l'espace noté $T_j^s(p, \alpha, D; p, \alpha, E)$ ([9]) dans ([7]).

Théorème. — *Pour* $s$ *non entier* ($m = [s]$, $s = m + 1 - \theta$)

$$0 < \alpha + \frac{1}{p} < s - j,$$

*on a les identités suivantes :*

(i) $T_j^s(p, \alpha; D, E) = T_j^{m+1}(p, \alpha, D; p, \alpha + \theta, E)$ *pour* $1 \leq p \leq +\infty$ ;

(ii) $\Gamma_j^s(p, \alpha; D, E) = T_j^{m+1}(p, \alpha, D; p, \alpha + \theta, E)$ *pour* $1 < p < +\infty$, *et si* E *est réflexif.*

Sans ces restrictions, nous ne savons démontrer que l'inclusion

$$\Gamma_j^s(p, \alpha; D, E) \subset T_j^{m+1}(p, \alpha, D; p, \alpha + \theta, E).$$

*Démonstration.* — *a.* Pour $n$ assez grand, $M_n$ est linéaire continu de $W^s$ et $H^s$ dans $W^{m+1}$ ([10]) et

$$\gamma_j(M_n u) = \frac{n+1}{n+j+1}\gamma_j u,$$

ce qui prouve les inclusions

$$T_j^s \subset T_j^{m+1} \quad \text{et} \quad \Gamma_j^s \subset T_j^{m+1}.$$

*b.* Réciproquement, si $e \in T_j^{m+1} = T_j^{m+2}(p, \alpha, D; p, \alpha + 1 + \theta, E)$ [*cf.* ([7])], alors comme $\alpha + 1 + \theta \geq 0$ et $D \subset E$, il existe une fonction $u$ dans $W^{m+2}(p, \alpha, D; p, \alpha + 1 + \theta, E)$ nulle pour $t$ assez grand avec $\gamma_j u = e$, et il est facile de voir qu'une telle $u$ est aussi dans $W^s$ [et $H^s$ si $1 < p < +\infty$ et E est réflexif, car on utilise ici le résultat de ([11])], donc $e \in T_j^s$ (et $\Gamma_j^s$).

3. *Nouvelle définition des espaces* $W^s(p, \alpha; D, E)$ *pour* $\alpha \geqq 0$, *une variante.* — On peut vérifier ceci : Si

$$K^{(0)}_{p,\alpha,\theta}(x, y) = |x - y|^{p(\theta-1)-1} \inf(x^{\alpha p}, y^{\alpha p}),$$

alors pour $\alpha \geqq 0$, $W^{s,p}_{\alpha}(E)$ est l'espace des fonctions $u$ de $L^p_{\alpha}(E)$ telles que

$$\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \| u^{(m)}(x) - u^{(m)}(y) \|^p_E K^{(0)}_{p,\alpha,\theta}(x, y)\, dx\, dy < +\infty$$

pour $m = [s]$, $s = m + 1 - \theta$. Grâce à cette remarque, nous pouvons introduire de nouveaux espaces. Posons

$$K^{(1)}_{p,\alpha,\theta}(x, y) = |x - y|^{p(\theta-1)-1} (\sup(x, y))^{\alpha p}$$

et soient $A_0$, $A_1$ deux espaces de Banach contenus dans un même espace localement convexe séparé $\mathfrak{A}$, on désigne par $\mathfrak{W}^{(i)s}(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1)$ l'espace des fonctions $u$ de $L^{p_0}_{\alpha_0}(A_0)$ telles que

$$\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \| u^{(m)}(x) - u^{(m)}(y) \|^{p_1}_{A_1} K^{(i)}_{p_1,\alpha_1,\theta}(x, y)\, dx\, dy < +\infty$$

pour $i = 0, 1$ et $m = [s]$, $s = m + 1 - \theta$. Si

$$\alpha_0 + \frac{1}{p_0} + j > 0, \qquad \alpha_1 + \frac{1}{p_1} + j < s, \qquad \alpha_1 + \frac{1}{p_1} > 0,$$

on peut définir $u \to u^{(j)}(0) = \gamma_j u$ pour les fonctions de $\mathfrak{W}^{(i)s}$ et si $\mathfrak{T}^{(i)s}_j(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1)$ désigne l'image de $\mathfrak{W}^{(i)s}$ par $\gamma_j$ on vérifie que ces espaces coïncident avec $T^{m+1}_j(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1 + \theta, A_1)$ (les méthodes sont voisines de celles utilisées au point 2). Le théorème, point (i) pour $\alpha \geqq 0$ est un cas particulier de ce résultat en prenant

$$i = 0, \qquad \alpha_0 = \alpha_1 = \alpha, \qquad p_0 = p_1 = p, \qquad A_0 = D, \qquad A_1 = E.$$

([12]) est un autre exemple en prenant $i = 1$, $m = 0$, $\theta = \beta + (1/p_1)$.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) Espace des fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable à valeurs dans E sur $(0, +\infty)$.

([2]) J.-L. Lions, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.

([3]) J.-L. Lions et J. Peetre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747.

([4]) A. P. Calderon, *Colloque de Varsovie*, 1960.

([5]) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1851.

([6]) Par abus de langage, on pourra dire que les fonctions de ces espaces ont leurs dérivées d'ordre $s$ dans $L^p_{\alpha}(E)$, ce qui est correct lorsque $\alpha = 0$, $p = 2$ et E est hilbertien.

([7]) J.-L. Lions et J. Peetre, *Publications de l'Institut des Hautes Études* (sous presse).

([8]) $\varphi \in \mathcal{D}([0, +\infty[)$, $\varphi(t) = 1$ pour $t \leqq 1$.

([9]) Suivant ([2]),

$$W^m(p_0, \alpha_0, D; p_1, \alpha_1, E) = \{ u \in L^{p_0}_{\alpha_0}(D) \mid u^{(m)} \in L^{p_1}_{\alpha_1}(E) \}.$$

([10]) Pour la suite, nous noterons $W^s$ l'espace $W^s(p, \alpha; D, E)$ ....

([11]) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 855.

([12]) J.-L. Lions, *Annals da Academia Brasiliera de Ciencias* (sous presse).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les mesures à valeurs vectorielles et les limites projectives de telles mesures.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Louis Antoine.

Énoncé de quelques résultats sur les mesures à valeurs dans un espace vectoriel localement convexe : un résultat généralisant un théorème de Pettis ([1]) sur les relations entre $\sigma$-additivité faible et $\sigma$-additivité forte pour les mesures à valeurs dans un espace de Banach, un théorème d'extension (théorème 2), et un théorème sur les limites projectives de mesures à valeurs vectorielles.

1. Mesures vectorielles fonctions d'ensembles. — Si l'on veut définir une mesure $\boldsymbol{\mu}$ à valeurs vectorielles comme fonction d'ensembles, il est naturel, (si l'on veut que les mesures ainsi définies généralisent les mesures réelles aussi bien non bornées que bornées), de supposer $\boldsymbol{\mu}$ définie sur un anneau booléen stable pour les intersections dénombrables (un $\delta$-clan), et non plus nécessairement sur un $\sigma$-anneau booléen (ou $\sigma$-clan). Nous définirons donc :

Définition 1. — Soit $\mathbf{V}$ un espace vectoriel topologique séparé sur le corps des réels, dont la topologie est désignée par $\mathcal{T}$, et soit $\mathcal{J}$ un *$\delta$-clan* de parties d'un ensemble X. Nous appellerons *mesure sur $\mathcal{J}$ à valeurs dans* $\mathbf{V}$, toute fonction additive $\boldsymbol{\mu}$ définie sur $\mathcal{J}$ à valeurs dans $\mathbf{V}$ et $\sigma$-additive pour la topologie $\mathcal{T}$ : pour toute suite $(E_n)$ croissante extraite de $\mathcal{J}$, et telle que $E = \bigcup_n E_n \in \mathcal{J}$, on a $\lim_n \boldsymbol{\mu}(E_n) = \boldsymbol{\mu}(E)$ pour la topologie $\mathcal{T}$.

Nous allons supposer désormais que $\mathbf{V}$ est en dualité ([2]) avec un espace vectoriel $\mathbf{V}'$. On a le théorème suivant qui généralise un théorème de B. J. Pettis :

Théorème 1. — *Toute mesure sur $\mathcal{J}$, à valeurs dans* $\mathbf{V}$ *et $\sigma$-additive pour la topologie faible $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$ sur* $\mathbf{V}$, *est $\sigma$-additive pour toutes les topologies localement convexes sur* $\mathbf{V}$ *compatibles avec la dualité* $\langle \mathbf{V}, \mathbf{V}' \rangle$.

Le schéma de démonstration est calqué sur celui utilisé par Dunford et Schwartz pour le théorème de Pettis ([1]) : si $\boldsymbol{\mu}$ n'était pas $\sigma$-additive pour $\mathcal{T}$, il existerait une suite décroissante $(E_n)$ extraite de $\mathcal{J}$ telle que $\bigcap_n E_n = \emptyset$ et un voisinage V fermé équilibré convexe de o, tel que pour tout $n$ on ait $\boldsymbol{\mu}(E_n) \notin V$. Si $\mathcal{S}$ désigne le $\sigma$-anneau (inclus dans $\mathcal{J}$) engendré par $\{E_n\}_{n\in\mathbf{N}}$, on peut montrer que l'enveloppe équilibrée convexe C de $\{\boldsymbol{\mu}(E) : E \in \mathcal{S}\}$ admet un sous-ensemble dénombrable partout dense $\{x_p\}_{p\in\mathbf{N}}$. Il est alors possible d'extraire du polaire $V^0$ de V une suite $(y'_n)$ (équicontinue pour $\mathcal{T}$ par construction) et d'extraire de $(E_n)$ une suite $(B_n)$ telles que $|\langle \boldsymbol{\mu}(B_n), y'_n \rangle| > 1$ pour tout $n$, et telles que pour tout $p$,

$\lim_n \langle x_p, y'_n \rangle$ existe. L'équicontinuité de $(y'_n)$ entraîne la convergence simple de cette suite sur C et *a fortiori* sur $\{\boldsymbol{\mu}(E) : E \in \mathcal{E}\}$. Mais les mesures réelles $y'_n \circ \boldsymbol{\mu}$ sur $\mathcal{E}$ étant $\sigma$-additives par hypothèse et convergeant simplement sur $\mathcal{E}$, il résulte d'un théorème de O. Nikodym ([3]) que $\lim_p y'_n \circ \boldsymbol{\mu}(B_p) = 0$ uniformément par rapport à $n$. On en déduit aisément une contradiction avec la condition $|\langle \boldsymbol{\mu}(B_n), y'_n \rangle| > 1$ pour tout $n$.

2. EXTENSION D'UNE FONCTION DÉFINIE SUR UN CLAN. — $\mathbf{V}'^*$ désigne le dual algébrique de $\mathbf{V}'$ et $\mathbf{V}''$ l'espace des formes linéaires sur $\mathbf{V}'$ continues pour la topologie forte. Pour la notion de fonction vectorielle possédant scalairement une propriété donnée (*voir* BOURBAKI, *Int.*, ch. 6, p. 8).

THÉORÈME 2. — *Soit* $\mathbf{m}$ *une fonction d'ensembles à valeurs dans* $\mathbf{V}$ (*resp. à valeurs dans un ensemble borné de* $\mathbf{V}$), *définie sur un clan* $\mathcal{A}$ *de parties de* X, *faiblement* $\sigma$-*additives et scalairement à variation bornée. Soit* $\mathcal{J}$ *le* $\delta$-*clan* (*resp.* $\mathcal{B}$ *le* $\sigma$-*clan*) *de parties de* X *engendré par* $\mathcal{A}$. *Alors il existe un prolongement unique de* $\mathbf{m}$ *en une mesure* $\boldsymbol{\mu}$ *définie sur* $\mathcal{J}$ (*resp. sur* $\mathcal{B}$), *à valeurs dans* $\mathbf{V}''$ *et* $\sigma$-*additive pour* $\sigma(\mathbf{V}'', \mathbf{V}')$.

3. RELATION AVEC LES MESURES VECTORIELLES DE BOURBAKI :

DÉFINITION 1. — Soit $\mathcal{B}$ la tribu des boréliens d'un espace localement compact X, et soit $\mathcal{J}$ le $\delta$-clan des boréliens relativement compacts. Nous dirons qu'une mesure vectorielle définie sur $\mathcal{J}$ est *borélienne régulière* si, pour tout $v' \in \mathbf{V}'$, la mesure scalaire $v' \circ \boldsymbol{\mu}$ est la restriction à $\mathcal{J}$ d'une mesure positive borélienne régulière ([4]) ou différence de deux telles mesures.

THÉORÈME 3. — *Si* $\mathbf{V}$ *est semi-reflexif* ([2]) *et si* $\boldsymbol{\mu}$ *est une mesure borélienne régulière à valeurs dans* $\mathbf{V}$, *pour toute* $f$ *continue à support compact, l'intégrale faible* $\mathbf{m}(f) = \int f\, d\boldsymbol{\mu}$ *appartient à* $\mathbf{V}$. *L'application* $f \to \mathbf{m}(f)$ *est alors une mesure vectorielle à valeurs dans* $\mathbf{V}$ *au sens de Bourbaki.*

*Réciproquement, si* $\mathbf{V}$ *est semi-reflexif et si* $f \to \mathbf{m}(f)$ *est une mesure vectorielle au sens de Bourbaki, la fonction d'ensembles* $A \to \int \varphi_A\, d\mathbf{m}$ (*où* $\varphi_A$ *est la fonction caractéristique de* A), *définie sur* $\mathcal{J}$, *est une mesure vectorielle borélienne à valeurs dans* $\mathbf{V}$.

4. APPLICATION AUX LIMITES PROJECTIVES DE MESURES VECTORIELLES. — Nous considérons un espace topologique X qui est une limite projective d'une famille projective $(X_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$ d'espaces topologiques ([5]) relativement à un ensemble d'indices I préordonné filtrant à droite pour $\leqq$, les $\varpi_{\alpha\beta}$ étant surjectifs. On désigne par G le graphe de $\leqq$ dans $I \times I$ et par $\varpi_\alpha$ l'application canonique $X \to X_\alpha$. On appelle *système projectif* $(X_\alpha, \mathcal{J}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$ *de mesures vectorielles*, la donnée pour tout $\alpha \in I$ d'une mesure $(X_\alpha, \mathcal{J}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha)$ à valeurs dans $\mathbf{V}$ localement convexe, telle que pour tout $(\alpha, \beta) \in G$ on ait $\varpi_{\alpha\beta}^{-1}(\mathcal{J}_\alpha) \subset \mathcal{J}_\beta$ et $\boldsymbol{\mu}_\beta \circ \varpi_{\alpha\beta}^{-1} = \boldsymbol{\mu}_\alpha$.

Si $\mathcal{J}$ désigne le $\delta$-clan de parties de X, engendré par $\bigcup_{\alpha \in I} \varpi_\alpha^{-1}(\mathcal{J}_\alpha)$, et si $\boldsymbol{\mu}$ est une mesure définie sur $\mathcal{J}$ à valeurs dans $\mathbf{W} \supset \mathbf{V}$ telle que pour tout $\alpha \in I$ on ait $\boldsymbol{\mu} \circ \varpi_\alpha^{-1} = \boldsymbol{\mu}$, on dit que $(X, \mathcal{J}, \boldsymbol{\mu})$ est limite projective du système projectif $(X_\alpha, \mathcal{J}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$.

Si pour tout $\nu' \in \mathbf{V}'$, tout $\alpha \in I$ et tout $E_\alpha \in \mathcal{J}_\alpha$, l'ensemble $\{ | \nu' \circ \boldsymbol{\mu}_\beta(E_\beta) | : \beta \geqq \alpha,\ E_\beta \in \mathcal{J}_\beta,\ E_\beta \subset \varpi_{\alpha\beta}^{-1}(E_\alpha) \}$ de nombres positifs est borné, on dit que *le système projectif* $(X_\alpha, \mathcal{J}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$ *est scalairement à variation bornée.*

Si $\mathcal{C}_\alpha$ désigne l'ensemble des quasi-compacts fermés dans $X_\alpha$, les mesures $\boldsymbol{\mu}_\alpha$ seront dites *faiblement $\mathcal{C}_\alpha$-régulières* si, pour tout voisinage V de o dans $\mathbf{V}$ pour $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$ et pour tout $E_\alpha \in \mathcal{J}_\alpha$, il existe $C_\alpha \in \mathcal{C}_\alpha$, $C_\alpha \subset E_\alpha$, tel que $E'_\alpha \in \mathcal{J}_\alpha$ et $E'_\alpha \subset E_\alpha - C_\alpha$ entraînent $\boldsymbol{\mu}_\alpha(E'_\alpha) \in V$.

Nous pouvons énoncer :

THÉORÈME 4. — *Soit* $(X_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$ *un système projectif d'espaces topologiques quelconques, les applications* $\varpi_{\alpha\beta}$ *étant surjectives. On suppose que ce système projectif possède les propriétés :*

(i) *Pout tout* $(\alpha, \beta) \in G$ *et tout* $x_\alpha \in X_\alpha$, $\varpi_{\alpha\beta}^{-1}(x_\alpha)$ *est compact dans* $X_\beta$.

(ii) *Pour tout* $\alpha \in I$, *l'application canonique* $\varpi_\alpha$ *de* X *dans* $X_\alpha$ *est fermée.*

*Si* $(X_\alpha, \mathcal{J}_\alpha, \boldsymbol{\mu}_\alpha, \varpi_{\alpha\beta})$ *est un système projectif, scalairement à variation bornée, de mesures faiblement $\mathcal{C}_\alpha$-régulières, il existe une mesure limite projective* $(X, \mathcal{J}, \boldsymbol{\mu})$ *à valeurs dans* $\mathbf{V}''$. *Les éléments de* $\mathcal{C}^\star = \bigcup_{\alpha \in I} \varpi_\alpha^{-1}(\mathcal{C}_\alpha)$ *sont des quasi-compacts fermés dans* X *et la mesure* $\boldsymbol{\mu}$ *est* $(\mathcal{C}^\star)_\delta$ *-régulière pour la topologie* $\sigma(\mathbf{V}'', \mathbf{V}')$ *sur* $\mathbf{V}''$.

THÉORÈME 5. — *Si les* $X_\alpha$ *sont séparés* (*Haussdorff*) *on peut, sans altérer les conclusions du théorème* 4 (*les quasi-compacts intervenant partout étant évidemment ici compacts*), *remplacer les hypothèses* (i) *et* (ii) *par :*

(j) *Pour tout* $(\alpha, \beta) \in G$ *et tout* $C_\alpha$ *compact dans* $X_\alpha$, $\varpi_{\alpha\beta}^{-1}(C_\alpha)$ *est compact dans* $X_\beta$.

La démonstration des théorèmes 4 et 5 utilise le théorème 2 et des résultats antérieurs sur les limites projectives de mesures réelles ([6]).

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) B. J. PETTIS, *Bull. Amer. Ath. Soc.*, 45, 1950, p. 617. *Voir* aussi DUNFORD et SCHWARTZ *Linear operators*, Part. I, New York, 1958, p. 318.

([2]) *Voir* N. BOURBAKI, *Espaces vectoriels topologiques*, Hermann, Paris, 1955.

([3]) O. NIKODYM, *Monatsh. für. Math. Phys.*, 40, 1933, p. 427-432. *Voir* aussi DUNFORD et SCHWARTZ, *loc. cit.*, p. 160.

([4]) Au sens de R. HALMOS, *Measure theory*, Van Nostrand, 1950.

([5]) *Voir* par exemple BOURBAKI, *Topologie générale* (*Actualités scientifiques et industrielles*, p. 1142).

([6]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 207.

(*Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes.*)

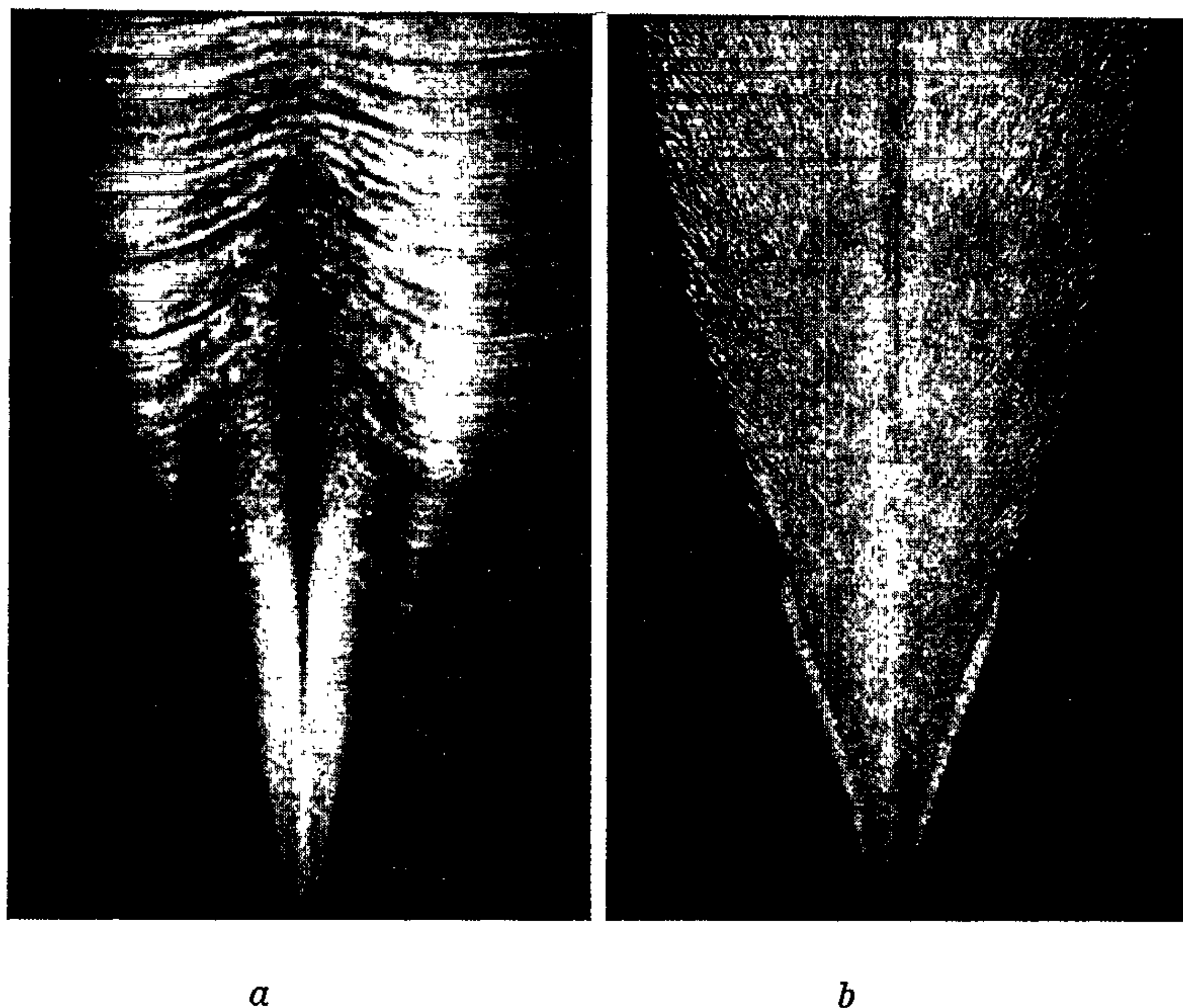
MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Utilisation de la méthode des enduits composés de suie et de pétrole pour l'étude des jets gazeux subsoniques.* Note (*) de M. **Pierre Florent**, présentée par M. Maurice Roy.

On a développé une méthode de détermination précise de la largeur de la zone de mélange dans un jet turbulent, libre ou pariétal.

La méthode des enduits, bien connue ([1]), permet de visualiser le champ directionnel de l'écoulement visqueux dans une couche fluide immédiatement voisine d'une paroi et d'obtenir ainsi des renseignements sur les propriétés pariétales de cet écoulement (décollement tridimensionnel par exemple).

Le but de la présente Note est de généraliser l'application de cette méthode à l'étude des jets gazeux subsoniques : On place une plaque plane enduite du mélange suie-pétrole dans un plan représentatif (horizontal) d'un jet (plan ou circulaire). Nous montrerons qu'il se forme sur la plaque des lignes, caractéristiques pour la masse principale du jet et non seulement pour la couche fluide voisine de la plaque.

Dès l'établissement du jet, le mélange se trouve entraîné par l'écoulement, ce qui provoque la formation de vaguelettes qui disparaissent progressivement au fur et à mesure que l'épaisseur du « lac de pétrole » sur la plaque diminue (*fig.* 1 *a*). Le résultat final (*fig.* 1 *b*) laisse apparaître une zone conique prolongeant la buse de soufflage, et des lignes



*a* *b*

Fig. 1. — Jet circulaire : vitesse, 80 m/s; ajutage de diamètre, 1 cm.

limitant extérieurement le jet. La vitesse diminuant de l'axe à la périphérie du jet, ces lignes extérieures s'établissent de manière progressive (*fig.* 1 *a* et *b*), car le mélange est entraîné plus rapidement dans les zones de grande vitesse. En effet, si $U_1$ et $U_2$ correspondent à deux zones de vitesse telles que

$$U_1 \gg U_2,$$

on a

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left(\frac{U_1}{U_2}\right)^{1,8}, \qquad \text{d'où} \qquad \tau_1 \gg \tau_2.$$

L'emploi d'un tube de Conrad a permis d'expliquer ce processus d'inscription des lignes sur la plaque en comparant les directions des vitesses dans le jet et au voisinage de la plaque recouverte de l'enduit. Le tube de Conrad utilisé permet de déterminer les directions des vitesses dans le jet jusqu'à 0,1 mm de la plaque, et sa sensibilité donne la possibilité d'apprécier une déviation de la direction de la vitesse de 0°,5.



Fig. 2. — Jet pariétal plan : vitesse, 30 m/s; hauteur de la fente de soufflage, 5 cm.

Des mesures ont été effectuées dans le cas d'un jet circulaire libre (*fig.* 1) aussi bien que dans le cas d'un jet plan débouchant tangentiellement à une paroi plane illimitée ([4]) et s'épanouissant dans une atmosphère immobile (*fig.* 2).

Les résultats obtenus dans le cas du jet plan à des distances de 10 et 20 cm de la fente de soufflage sont résumés dans la figure 3.

Il apparaît que les directions de la vitesse dans l'écoulement extérieur et sur la plaque ne coïncident que dans la zone notée (1); ici la direction est donc celle de la vitesse dans le corps potentiel du jet. Dans la zone notée (2), le graphique (*fig.* 3) traduit le fait apparent sur la figure 2 que les lignes dessinées par les particules de suie se partagent en forme d'épi à une distance de la paroi qui correspond approximativement à la largeur de la fente de soufflage (ici 5 cm), c'est-à-dire au point d'inflexion du profil des vitesses. Il se forme ainsi deux lignes d'accumulation (enveloppes des lignes de la zone 2), l'une vers le corps potentiel [(*a*), *fig.* 4], l'autre vers l'extérieur [(*b*), *fig.* 4].

Puisque dans le corps potentiel, la direction des lignes dessinées sur la plaque coïncide avec celle de l'écoulement en l'absence de cette plaque, la ligne d'accumulation (*a*) se trouve, nécessairement, être la limite entre le corps potentiel et la zone de mélange; elle est donc une ligne caractéristique pour la masse principale du jet. D'ailleurs, elle coïncide convenablement (*fig.* 4) avec la ligne $u/U = 0{,}99$ déterminée, en l'absence de cette plaque parasite, soit au pitot, soit par une méthode chronophotographique ([2]), ce qui constitue une confirmation supplémentaire.

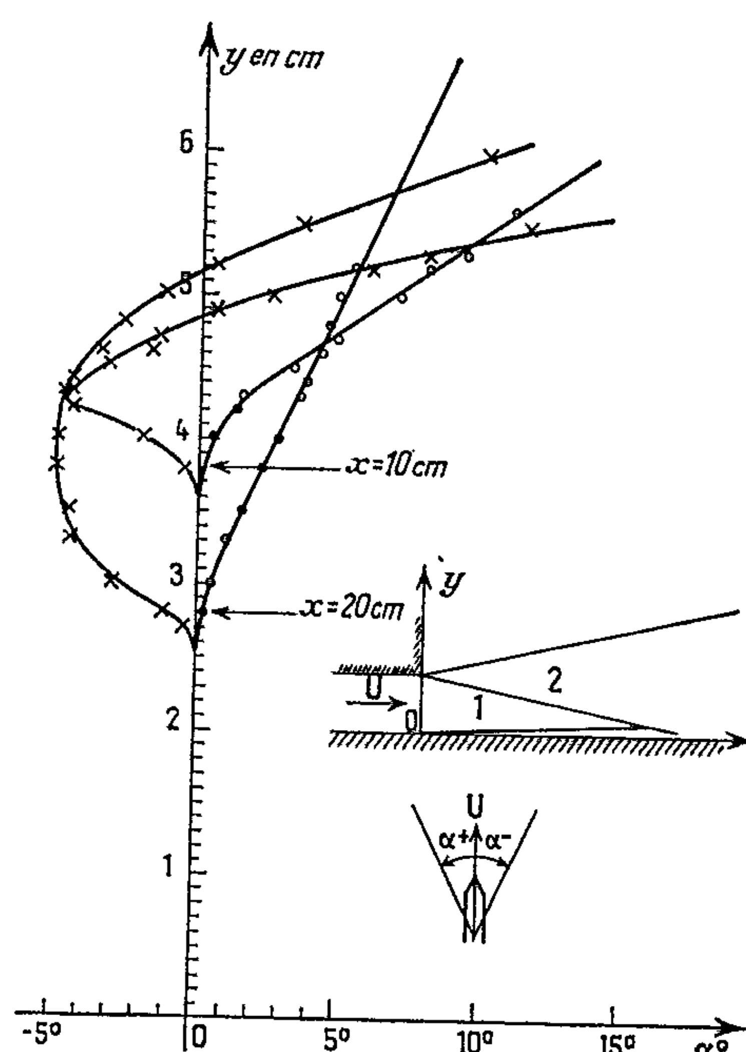



Fig. 3. — ○ Direction de la vitesse de l'écoulement extérieur.
× Direction de la vitesse sur la plaque.

La deuxième ligne d'accumulation (*b*) obtenue vers l'extérieur du jet est une limite du jet qui vérifie mieux la condition $u = 0$ que la ligne $u/U = 0{,}1$ généralement utilisée pour déterminer la largeur de la zone de mélange.

De même le long de la paroi du jet pariétal il se forme sur la plaque une autre ligne d'accumulation, limite entre la couche-limite et la zone 1; elle coïncide avec celle de la couche-limite théorique calculée d'après Blasius (*c*) (*fig.* 5). Cette ligne est très peu différente de celle notée (*d*) qui indique l'épaisseur de la couche-limite à l'intérieur d'un dièdre rectangulaire calculée par exemple d'après E. A. Eichelbrenner ([3]).

Les lignes (*a*) et (*c*) se rencontrent sur la plaque en un point qu'on reconnaît à l'extrémité droite de la figure 2. Étant donné que dans la zone 1 les directions de l'écoulement près de la plaque coïncident avec celles de

l'écoulement non perturbé par la présence de celle-ci, ce point marque la fin du corps potentiel et le début de la zone d'interaction entre zone de mélange et couche-limite.

La validité de la représentation par la méthode de l'enduit au-delà de ce point ne peut encore être affirmée. Elle fera l'objet d'une étude ultérieure.

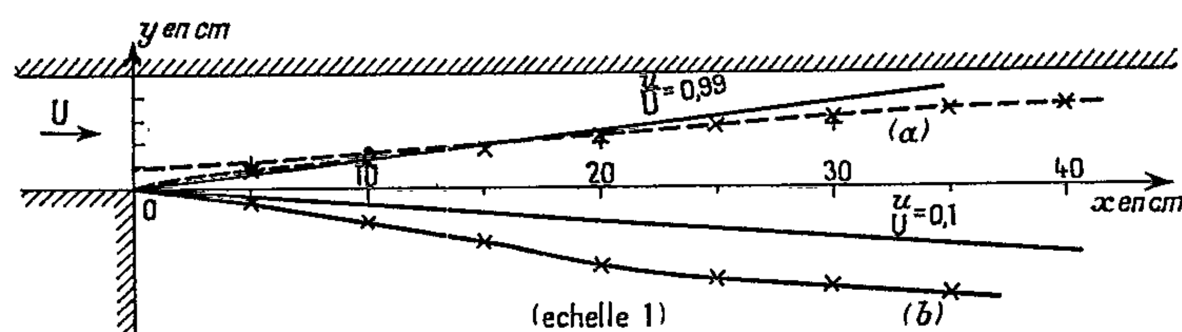



Fig. 4.

Ainsi, en plus d'une détermination de la direction des vitesses au voisinage d'une plaque plane placée dans un écoulement non uniforme, cette méthode permet une détermination précise de la largeur de la zone de mélange dans un jet turbulent libre ou pariétal surtout dans la région

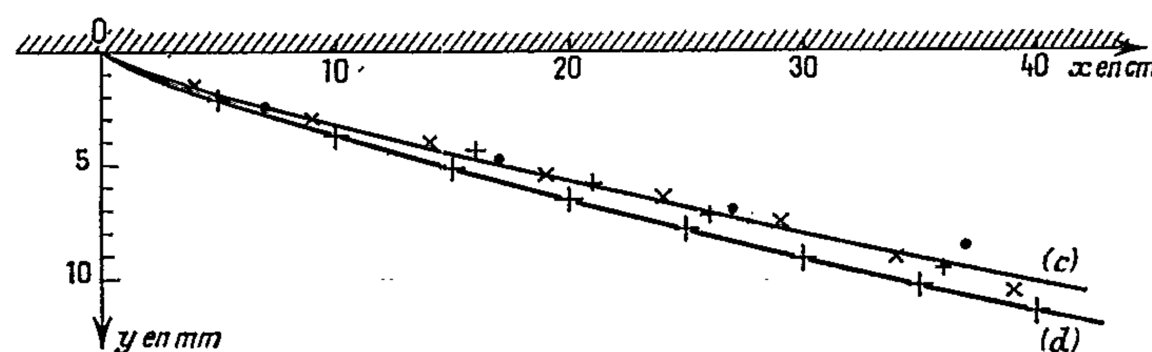



Fig. 5.

× Méthode des enduits.
· Méthode du pitot.
+ Méthode chronophotographique.
— Lignes théoriques de Görtler (*fig.* 4) et Blasius (*fig.* 5).

située près de la fente qui est difficilement accessible autrement. Elle élimine, en particulier, les erreurs affectant les mesures au pitot dans les zones de faibles vitesse du jet.

Il est prévu une extension de cette méthode à l'étude du mélange de deux jets plans ou circulaires.

(*) Séance du 18 mars 1963.
(1) L. PRANDTL, *Führer durch die Strömungslehre.*
(2) P. FLORENT, 87e *Congrès des Sociétés savantes,* 1962.
(3) E. A. EICHELBRENNER, *La Recherche aéronautique,* n° 83.
(4) « Jet pariétal » : dans la suite de l'exposé on appellera « plaque » la plaque « parasite », placée dans l'axe du jet et enduite du mélange suie-pétrole, et « paroi » la limitation solide du jet pariétal.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Surfaces caractéristiques des équations de l'équilibre plastique pour une courbe intrinsèque quelconque, lorsque les trois contraintes principales sont différentes.* Note (*) de MM. **Jean Mandel** et **Fernand Parsy**, présentée par M. Albert Caquot.

Le milieu considéré est un solide parfaitement plastique obéissant au critère de Mohr. Les auteurs ont étudié précédemment les surfaces caractéristiques des équations définissant les contraintes et les vitesses, dans le cas où deux des contraintes principales étaient égales [1]. Ils examinent maintenant le cas où les trois contraintes principales sont différentes. Les facettes caractéristiques sont celles qui passent par l'axe de la contrainte principale intermédiaire et celles qui sont perpendiculaires aux génératrices d'un cône du quatrième degré. Les quatre facettes qui appartiennent simultanément à ces deux catégories (parmi lesquelles se trouvent les deux facettes correspondant aux points de contact du cercle de Mohr avec la courbe intrinsèque) donnent lieu à une détermination de degré 2 pour les dérivées normales des contraintes et des vitesses et fournissent des relations intéressantes entre les dérivées tangentielles des contraintes ou des vitesses.

Les contraintes principales étant rangées dans l'ordre $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ (les contraintes positives étant les tractions), on suppose que

$$\sigma_1 = f(\sigma_3).$$

On pose

$$f'(\sigma_3) = \text{tg}^2\omega, \qquad \omega = \frac{\pi}{4} - \frac{\varphi}{2};$$

$\varphi$ désigne l'angle des tangentes à la courbe intrinsèque avec l'axe des contraintes normales aux points de contact de cette courbe avec le cercle de Mohr. La fonction $f$ peut dépendre des coordonnées d'espaces $x_i$ (milieu non homogène).

On néglige les déformations élastiques et l'on admet, en raison de l'isotropie, que les directions principales du tenseur des vitesses de déformation coïncident avec celles du tenseur des contraintes. On définit les vitesses de dilatation principales par les formules

$$v_{11} = \lambda, \qquad v_{22} = 0, \qquad v_{33} = -k\lambda \qquad (k > 0),$$

$\lambda$ étant un facteur positif arbitraire (milieu sans écrouissage). Ces formules sont valables, aussi bien dans l'hypothèse de Mohr (déformation par glissements suivant des facettes passant par l'axe de la contrainte principale intermédiaire $\sigma_2$, $k = 1$), que dans l'hypothèse du potentiel plastique ($k = \text{tg}^2\,\omega$).

Avec des axes rectangulaires quelconques, les vitesses de déformation s'expriment alors par

$$(1) \qquad v_{i,j} + v_{j,i} = 2\lambda(\alpha_i\alpha_j - k\gamma_i\gamma_j) \qquad \text{où}, \quad j = \frac{\partial}{\partial x_j},$$

$\alpha_i$ désignant les cosinus directeurs de la direction principale $\sigma_1$, $\gamma_i$ ceux de la direction $\sigma_3$, $v_i$ les coordonnées de la vitesse.

D'autre part, en désignant par $s$ l'abscisse du centre du cercle de Mohr, par R son rayon, par D la différence $\sigma_1 - \sigma_2$, les composantes du tenseur des contraintes sont

$$\sigma_{ij} = (s + R)\,\delta_{ij} - D\beta_i\beta_j - 2R\gamma_i\gamma_j \tag{2}$$

et elles doivent satisfaire aux équations d'équilibre

$$\sum_j \sigma_{ij,j} + F_i = 0. \tag{3}$$

Pour déterminer les neuf fonctions inconnues : $v_i$, $\lambda$, $s$, D et trois angles fixant les directions principales, on dispose des neuf équations (1) et (3), dans lesquelles on exprime les $\sigma_{ij}$ au moyen de (2). R et $k$ sont des fonctions de $s$ et éventuellement des coordonnées $x_i$.

On cherche dans quelles conditions la solution du problème de Cauchy est indéterminée, lorsqu'on suppose données sur une surface (S) les valeurs des neuf fonctions. Ces données sont d'ailleurs surabondantes et astreintes à vérifier trois conditions de compatibilité, qui, en prenant, en un point de (S) le plan tangent à cette surface comme plan $x_3 = 0$, s'expriment par

$$\frac{v_{1,1}}{\alpha_1^2 - k\gamma_1^2} = \frac{v_{1,2} + v_{2,1}}{2(\alpha_1\alpha_2 - k\gamma_1\gamma_2)} = \frac{v_{2,2}}{\alpha_2^2 - k\gamma_2^2} = \lambda. \tag{4}$$

Les trois autres relations (1) font connaître les dérivées normales de $v_1$, $v_2$, $v_3$. Pour calculer les dérivées normales des six autres fonctions, on utilise les trois relations (3) et les trois relations (4) dérivées par rapport à $x_3$. On obtient un système d'équations linéaires, dont le déterminant s'annule pour les directions de facettes suivantes :

1° facettes perpendiculaires aux génératrices d'un cône du quatrième degré (réduit à deux droites réelles dans l'hypothèse du potentiel plastique);

2° facettes passant par l'axe de la contrainte intermédiaire $\sigma_2$.

L'indétermination atteint dans tous les cas les dérivées normales premières des contraintes. Elle atteint les dérivées normales secondes des vitesses dans le premier cas, les dérivées troisièmes seulement, dans le second cas. Elle est simple pour les facettes n'appartenant pas simultanément aux deux catégories, double pour les facettes qui appartiennent aux deux catégories, savoir :

α. les deux facettes passant par l'axe de $\sigma_2$ et faisant avec $\sigma_3$ l'angle $\rho = \operatorname{arctg}\sqrt{k}$. Dans les plans de ces facettes toutes les vitesses de déformation sont nulles. La surface séparant un domaine rigide d'un domaine qui se déforme est constituée par de telles facettes;

β. les deux facettes passant par l'axe de $\sigma_2$ et faisant avec $\sigma_3$ l'angle $\omega$. Pour ces facettes qui correspondent aux points de contact du cercle de Mohr avec la courbe intrinsèque, les dérivées tangentielles des contraintes

vérifient la condition suivante :

$$-\varepsilon \cos\varphi\,(\sigma_{11,1}+\sigma_{12,2}+F_1)+\sin\varphi\,(\sigma_{31,1}+\sigma_{32,2}+F_2)+\frac{\partial R}{\partial x_3}=0,$$

l'axe $Mx_2$ étant parallèle à la direction principale $\sigma_2$, $\varepsilon=\pm 1$ suivant le signe de l'angle de $Mx_1$ avec $\sigma_3$.

Dans le cas où $k=$ Cte il existe une facette caractéristique réelle supplémentaire, perpendiculaire à $\sigma_2$.

Lorsque $\varphi=0$ et $\rho=\pi/4$, on retrouve les résultats précédemment démontrés pour le critère de Tresca (²).

(*) Séance du 25 mars 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 255.

(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3971.

(*Laboratoire de Mécanique des Solides, École Polytechnique, Paris.*)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur un procédé de similitude nouveau, applicable notamment en Mécanique des sols.* Note (*) de M. **Amos Zelikson**, présentée par M. Albert Caquot.

L'auteur indique un procédé nouveau pour réaliser la similitude avec conservation des contraintes dans les problèmes où interviennent les forces de masse (pesanteur). On utilise la filtration, à travers la maquette solide, d'un fluide qui produit sur l'ossature solide un champ vertical et uniforme de forces de courant.

Pour réaliser une similitude rigoureuse dans les problèmes de Mécanique des solides, il convient d'utiliser le même matériau dans la maquette que dans la nature, et de conserver les contraintes. Dans ces conditions, si $l$ désigne le rapport des longueurs dans la maquette et dans la nature, le rapport des forces de masse par unité de volume doit être $l^{-1}$. Pour un modèle au 1/100 la force de masse doit être multipliée par 100.

Pour obtenir ce résultat, nous utilisons, dans le cas d'un matériau poreux à porosité régulière, la filtration verticale d'un fluide. En décomposant le tenseur des contraintes en contraintes effectives de l'ossature solide et pression $p$ du fluide, on voit que les actions du fluide sur l'ossature solide équivalent à une force de masse égale à $\vec{\gamma} = -\overrightarrow{\text{grad}\,p}$ par unité de volume Dans une couche de sable de 10 cm d'épaisseur, une différence de pression facilement réalisable de 1,5 kg/cm² entre les deux faces de la couche produit un gradient vertical de 150 g/cm³, correspondant à 100 fois l'action de la pesanteur si la densité du sable est 1,5. La couche est donc le modèle d'une couche du même sable ayant 10 m d'épaisseur dans la nature.

Comme fluide filtrant on peut utiliser, soit un liquide, soit un gaz, sous réserve, dans ce dernier cas, que la variation relative de la densité $\rho$ du gaz dans l'épaisseur de la couche reste très faible. En effet, K désignant la perméabilité absolue du solide, $\eta$ le coefficient de viscosité du gaz (indépendant de $p$), l'égalité des débits en masse du fluide à travers deux sections horizontales montre que le produit $(K/\eta)\,\rho\,\text{grad}\,p$ reste constant dans le milieu. La constance de $\gamma = -\text{grad}\,p$ exige donc, strictement, celle de $\rho$.

Pour vérifier la validité du procédé, on a fait deux séries d'essais, en utilisant comme solide un sable de Fontainebleau d'angle de frottement interne $\varphi = 37^{\circ}$ et comme fluide l'eau.

1° Modèle réduit de fondation superficielle (semelle en forme de rectangle allongé) de largeur 1,6 cm. D'après les tables de M. Caquot le coefficient $s_{13}$ est égal à 66 et la pression limite $p_{max} = 0{,}8 \times 66\gamma = 53\gamma/\text{cm}^2$. Les expériences faites en faisant varier le gradient hydraulique entre 0 et 0,1 kg/cm³ ont donné $p_{max} = 0{,}85 + 53\gamma$ kg/cm². Le terme constant correspond à une cohésion apparente de 12 g/cm².

2° Modèle réduit de pieu. Pour réaliser un champ de filtration uniforme vertical, il fallait ici injecter de l'eau dans le sable, non seulement par la surface libre, mais encore par la base du pieu. A cet effet, le pieu était constitué par un tube de diamètre extérieur 6 mm, terminé par un bouchon en bronze poreux. Les résultats avec faible compactage initial, ont été les suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Gradient $\gamma$ (g/cm³) | 0 | 38 | 77,5 | 156 |
| Force limite (kg) | 5,3 | 32 | 40 | 45 |
| Rapport $\frac{\text{force limite}}{\text{section}}$ (kg/cm²) | 19 | 114 | 143 | 160 |

La fiche correspondant à la force limite est de 13 à 14 cm. La densité du sable sec étant 1,55 g/cm³, le résultat pour un gradient de 156 g/cm³ correspond à un rapport de similitude de 100, soit une force de 450 t sur un pieu de 60 cm de diamètre enfoncé de 13 m.

Un autre essai, avec compactage plus intense et une profondeur de fiche de 14 cm à la fin de l'essai donnait une force limite de 97 kg sous un gradient de 160 g/cm³, ce qui correspond à une force de 1000 t sur un pieu de 60 cm de diamètre enfoncé de 14 m.

Ces résultats correspondent comme ordre de grandeur avec ceux qu'a obtenus M. Kérisel dans ses essais sur pieux grandeur nature.

(*) Séance du 25 mars 1963.

*(Laboratoire de Mécanique des solides de l'École Polytechnique, Paris.)*

AUTOMATIQUE. — *A propos du phénomène du saut dans les réponses en fréquences de systèmes non linéaires.* Note (*) de MM. **Charles Bigot**, **Jean-Charles Gille** et **Louis-Mozart Boisvert**, transmise par M. Charles Camichel.

Le phénomène du saut, déjà mis en évidence [(1), (2)] quant à ses conditions d'apparition, est en fait un transitoire complexe dont la représentation est ici abordée de façon originale. La présente Note a pour but d'analyser ce mouvement et de montrer dans quelles conditions ce phénomène présente un caractère dangereux.

Un système non linéaire étant soumis à une entrée périodique, par exemple sinusoïdale $F \sin \omega t$, il peut arriver que trois amplitudes A de la sortie soient possibles; seules la plus grande et la plus petite sont observées réellement, l'intermédiaire correspondant à des oscillations instables qui n'apparaissent pas. Si l'on effectue l'essai à $\omega$ constant et F variant, le passage d'une solution à l'autre se fait par saut (en $F = F'$ et $F''$ sur la figure 1) d'une branche à l'autre de la courbe représentant A en fonction de F. Ce phénomène, déjà mis en évidence par Düffing (1), a été étudié quant à ses conditions d'apparition (2), mais peu quant à son déroulement proprement dit et son rôle pratique. La présente Communication propose une analyse de ces deux problèmes.

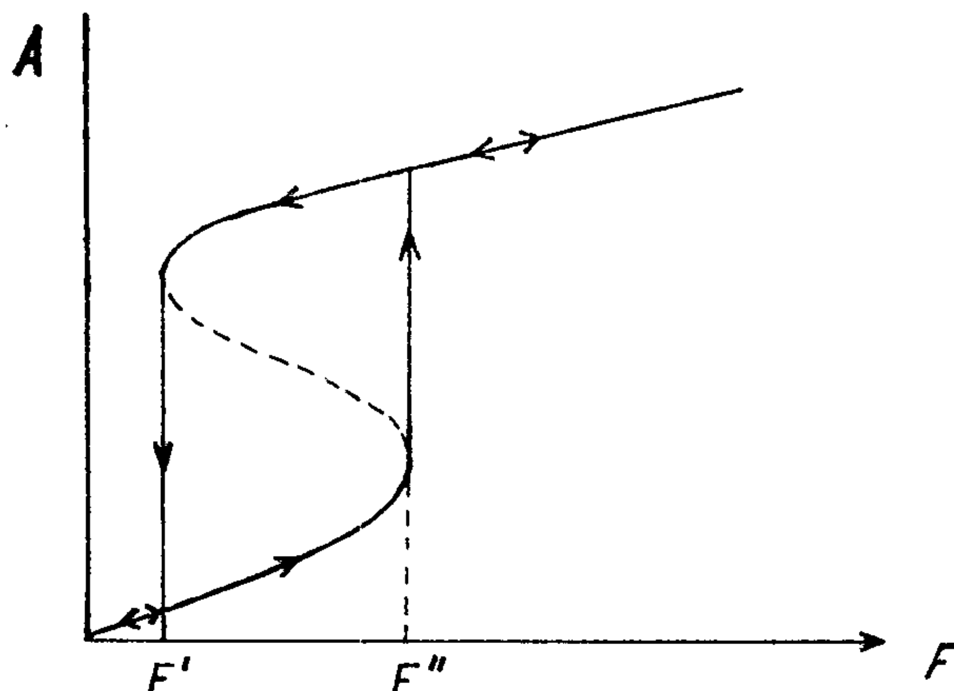



Fig. 1.

Le saut n'est brusque qu'en première approximation. Des enregistrements précis du phénomène (*fig.* 2), effectués pour un faible facteur d'amortissement, montrent qu'en réalité c'est un transitoire complexe entre deux régimes permanents périodiques, composé pratiquement d'un nombre fini, et pas toujours petit, de cycles presque sinusoïdaux. Cela permet de le décrire au moyen de la représentation introduite par Andronov

et Vitt [(3), (4)], où la solution à chaque instant est représentée par un point dans le plan dont l'ordonnée $y$ et l'abscisse $x$ sont ses composantes respectives en phase et en quadrature par rapport à l'entrée; les oscillations permanentes sont représentées par des points singuliers, et tout

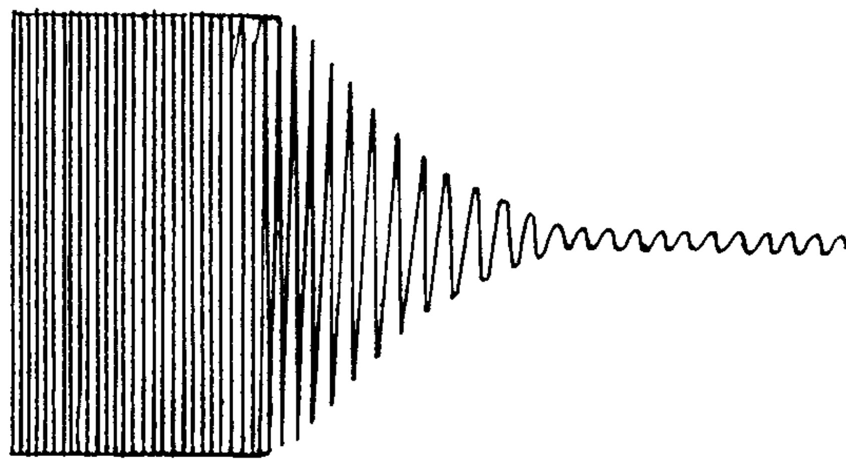


Fig. 2.

régime transitoire, par une trajectoire de phase aboutissant à un de ces points singuliers. Le saut apparaît ainsi *comme le transitoire représenté par la trajectoire qui relie un point singulier complexe* $S_c$ (*fig.* 3) (coalescence d'un point stable $S_3$ et d'un instable $S_2$) *à un point singulier stable* $S_1$.

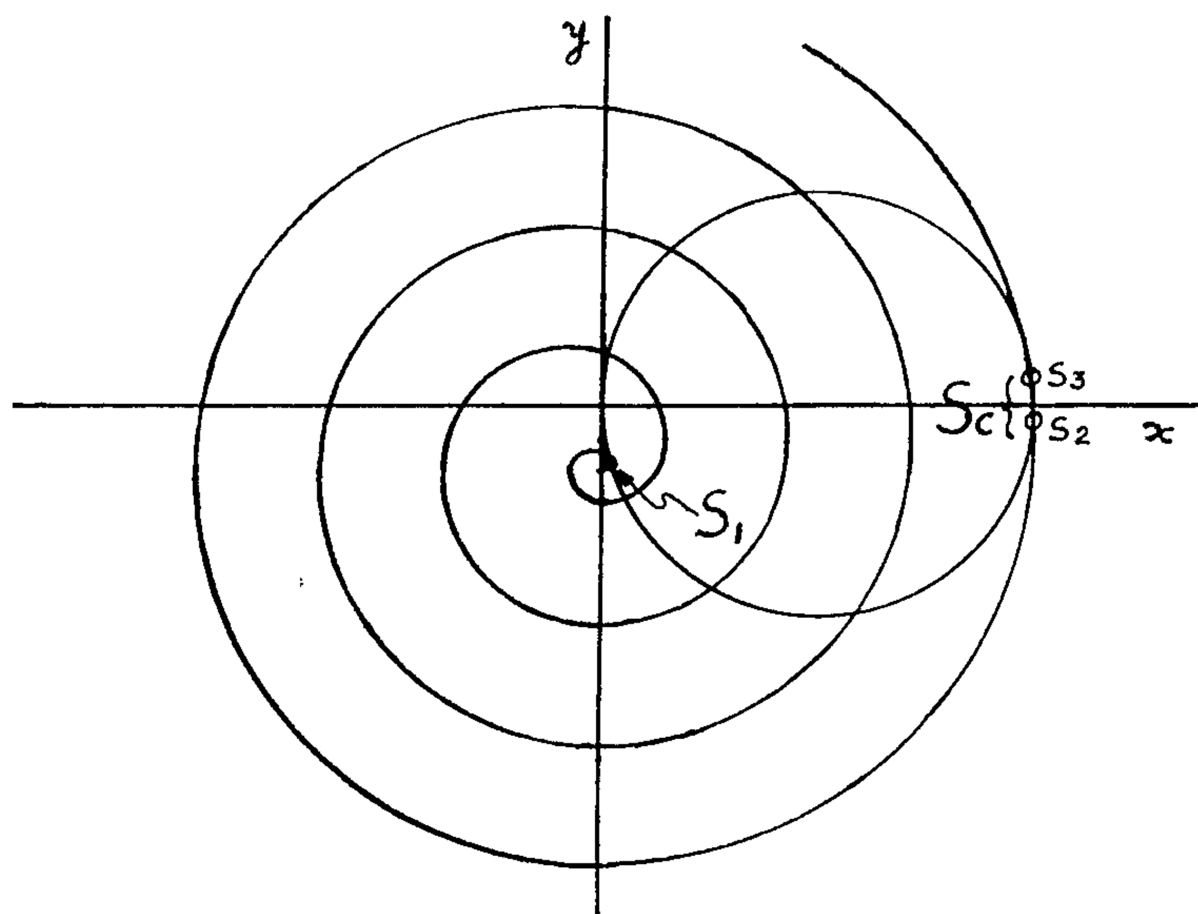



Fig. 3.

Cette interprétation permet d'avoir des renseignements sur le déroulement du phénomène en appliquant à $S_cS_1$ les méthodes d'étude des trajectoires de phase.

Soit par exemple l'équation de Duffing généralisée :

$$\theta'' + \gamma\theta' + k\theta + q\theta^3 = E\cos\omega t.$$

On montre facilement que

$$dt = \frac{du}{\dfrac{\mathrm{E}x}{\gamma\omega} - u}, \qquad \text{où} \quad u = x^2 + y^2 = \rho^2;$$

la *durée du saut* F′ est donc l'intégrale de $S_c$ à $S_1$ :

$$\tau = \frac{2}{\gamma}\int_{S_c}^{S_1} \frac{d\rho}{a},$$

où $a$ est la distance algébrique du point $(x, y)$ au cercle d'équation $\rho^2 = \mathrm{E}x/\gamma\omega$, mesurée sur le rayon vecteur. Pour $\gamma$ petit, on trouve que $\tau$ est pratiquement indépendant de l'amplitude du saut et aussi de l'amplitude du terme non linéaire. Une valeur approchée est $8/\gamma$.

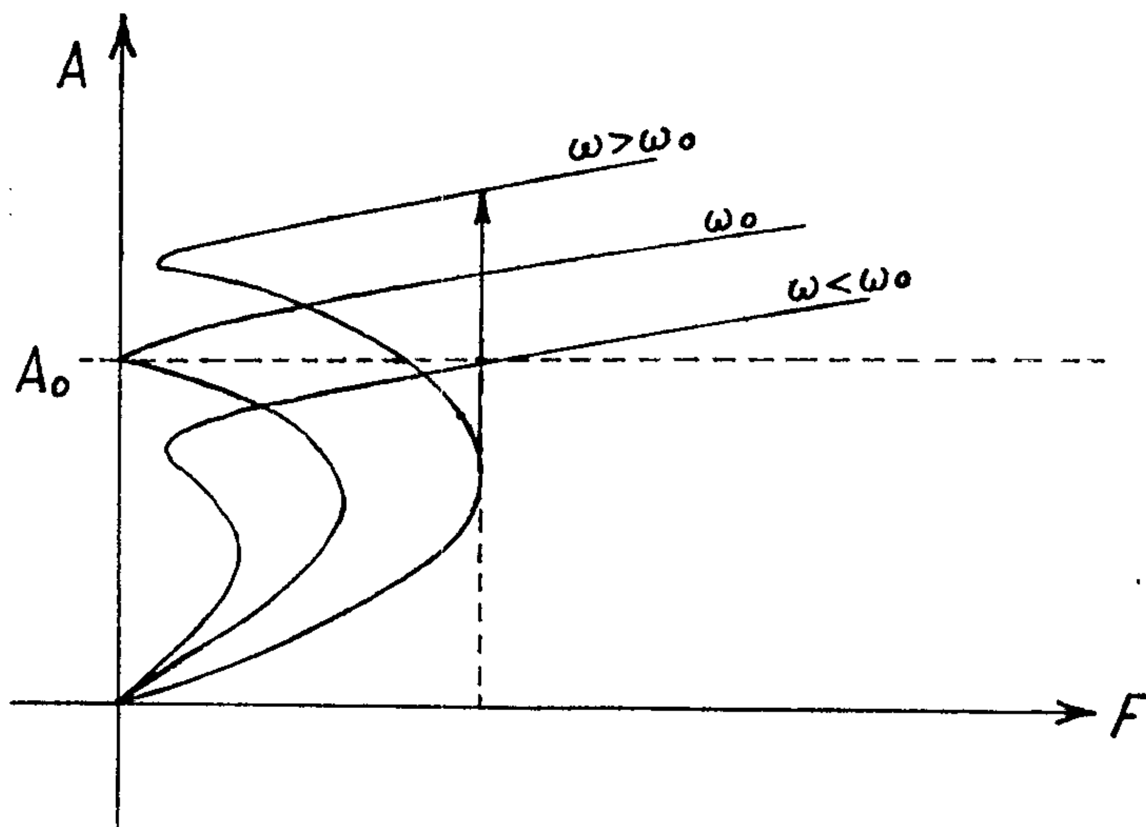



Fig. 4.

D'autre part il y a lieu de souligner que le saut peut être l'occasion pour un système de basculer dans l'instabilité. Cela se produit pour les systèmes dont l'équilibre est entouré d'un domaine fini de stabilité, limité en pratique par une oscillation limite instable [exemple en ([4])] : les courbes représentant A en fonction de F ont alors l'allure de la figure 4, la courbe $\omega_0$ correspondant à l'oscillation limite instable d'amplitude $A_0$. Faute de pouvoir connaître le domaine exact de stabilité on considère souvent « pratiquement » qu'il y a danger d'instabilité lorsque A approche la borne dangereuse $A_0$. Or on voit sur la figure qu'un saut à partir d'une amplitude *très inférieure* à $A_0$ peut envoyer brusquement le système dans la zone instable $A > A_0$. Ce saut dangereux, puisqu'il se déclenche loin de la borne « pratique » $A = A_0$, peut se produire lorsque des entrées ont l'allure d'une entrée périodique de fréquence donnant lieu au phénomène du saut.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) G. Duffing, *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz*, Vieweg, Braunschweig, 1917.

(2) J.-C. Gille et P. Decaulne, *Automatic and Remote Control*, 1, Butterworths, Londres, 1961, p. 205-210.

(3) A. Andronov et A. Vitt, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 559.

(4) J.-C. Gille, P. Decaulne et M. Pelegrin, *Méthodes modernes d'étude des systèmes asservis*, Dunod, Paris, 1960.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatisme, École Nationale Supérieure de l'Aéronautique, 32, boulevard Victor, Paris* et *Département du Génie électrique, Université Laval, Québec.*)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Mesure de la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère de la planète Mars.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Lallemand.

L'atmosphère de la planète Mars contient $2.10^{-2}$ g/cm² d'eau à l'état de vapeur. Ce résultat a été obtenu par comparaison photométrique de l'intensité de la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau sur la planète Mars, la Lune et les étoiles, en hiver, à grande altitude en montagne.

Les calottes polaires de Mars polarisent la lumière à la manière de petits cristaux de glace d'eau; ceux-ci ont été reproduits au Laboratoire en reconstituant les conditions physiques martiennes (1). Les nuages martiens polarisent de même la lumière comme nos cirrus terrestres (2). Le pouvoir réflecteur infrarouge des calottes polaires est compatible avec un dépôt de givre d'eau (3). Il est donc certain que l'atmosphère de Mars contient de la vapeur d'eau, laquelle, très mobile, doit se transporter alternativement d'un hémisphère à l'autre, saisonnièrement [(2), (4)].

Mais les tentatives pour rechercher la preuve spectroscopique de la vapeur d'eau ont toutes échoué à ce jour [(3), (5), (6), (7)].

Faute de données, les spéculations se dispersèrent comme suit : $6.10^{-4}$ g/cm² (Kuiper, 1948) (3), $\leq 4.10^{-2}$ g/cm² (Hess, 1948) (8), $1.10^{-2}$ g/cm² de Vaucouleurs) (9), $3.10^{-3}$ g/cm² (Goody, 1957) (10), de $4.10^{-2}$ à $4.10^{-3}$ g/cm² (H. C. Urey, 1959) (11). Des observations pratiquées en ballon libre m'ont conduit à l'estimation $2{,}5.10^{-2}$ g/cm² (12).

*Méthode.* — En janvier 1963, la planète Mars avait pour déclinaison $+19^{\circ}$, elle s'élevait très haut dans le ciel, tandis que la basse température hivernale laissait une faible quantité de vapeur d'eau dans notre atmosphère. La Station Scientifique du Jungfraujoch, très élevée, à 3 600 m dans les Alpes, dominait par son altitude les couches atmosphériques contenant la plus grande partie de l'eau terrestre. La température s'y abaisse fréquemment au-dessous de — 25° C, l'état hygrométrique devient inférieur à 20 %; l'atmosphère ne contient plus alors au-dessus du lieu d'observation qu'une quantité d'eau voisine de quelques centigrammes par centimètre carré. Ces circonstances permettent de chercher la vapeur d'eau dans les atmosphères planétaires par simple comparaison photométrique des bandes telluriques entre l'astre et la lumière de comparaison données par le Soleil, la Lune, ou certaines étoiles. Il convient de choisir des bandes spectrales non saturées le long des rayons visuels sous ces conditions d'observation. Les bandes à 1,15 et 1,40 μ répondent à ce but, la dernière, plus intense, se sature pour $10^{-1}$ g/cm², elle correspond au maximum de sensibilité des cellules au PbS.

*Instrument.* — J'isole la bande 1,4 μ par un filtre polarisant de Lyot à quatre lames de quartz, de demi-largeur 0,4 μ, centrées sur 1,385 μ.

J'ai déjà décrit l'instrument qui utilise de tels filtres pour la mesure de l'intensité d'une bande spectrale [([12]), ([13])]. Le collecteur de lumière est un télescope réflecteur de 50 cm de diamètre, ouvert à $f/1$ ; la combinaison Cassegrain donne une longueur focale de 3,5 m. Grâce au modulateur à ailettes demi-onde décrit récemment ([14]), le filtre transmet alternativement et rapidement la bande spectrale à mesurer et deux bandes latérales adjacentes. Un prisme biréfringent de Wollaston remplace le polariseur à la sortie, il donne deux faisceaux polarisés orthogonalement, modulés en opposition de phase, qui éclairent les deux moitiés de la photocathode d'une cellule à PbS réalisée spécialement au laboratoire de M. Lallemand avec électrode supplémentaire médiane connectée directement à la résistance d'entrée de l'amplificateur. Lorsqu'elle est refroidie avec la carboglace, la cellule délivre des fluctuations naturelles de $10^{-11}$ W en 1 s.

Le signal donné par la bande 1,4 $\mu$ de $H_2O$ est compensé grâce à l'interposition d'une lame de quartz entre deux polariseurs mobiles créant un spectre cannelé de contraste réglable encadrant la bande à mesurer.

L'observateur assure la compensation précise grâce à l'intégration prolongée du signal résiduel à l'aide d'un fluxmètre électrique. La sensibilité croît comme l'éclat de l'astre et la racine carrée de la durée d'intégration; sur la planète Mars, de magnitude $+0,7$, une dizaine d'intégrations de 60 s donnent la teneur en eau avec la précision de $\pm 8.10^{-3}$ g/cm$^2$.

Les indications du compensateur sont traduites en teneur en eau par étalonnage préalable obtenu en visant des sources lumineuses à des distances croissantes, comprises entre 3 et 300 m, connaissant la température et l'état hygrométrique de l'air.

*Observations.* — J'ai séjourné au Jungfraujoch pendant tout le mois de janvier 1963, accompagné de M. G. Spaak. Chaque nuit favorable, le télescope azimutal, léger, transportable était sorti sur la terrasse du « Sphinx », après déneigement et solide arrimage pour réduire les dangers du vent. Un débit d'air chaud protégeait l'électronique contre le froid, ainsi que les mains de l'observateur. Nous surveillions la teneur en eau de l'atmosphère terrestre en relevant des mesures sur la Lune ou sur Betelgeuse à différentes distances zénithales. Nous déterminions le signal résultant dans la direction de la planète Mars.

Des séries de mesures sur la planète elle-même étaient intercalées. Cinq déterminations recueillies les 15, 16, 21, 23 et 28 janvier 1963 ont chaque fois donné sur Mars un signal dépassant celui attribuable à la vapeur d'eau terrestre. L'écart valait trois fois la limite de sensibilité. La vapeur d'eau de Mars agissait donc sur l'instrument.

Durant la nuit la plus favorable, l'eau terrestre le long du rayon visuel descendit à $4,2.10^{-2}$ g/cm$^2$; deux séries de mesures sur Mars donnèrent $7,6.10^{-2}$ g/cm$^2$, la différence $3,4.10^{-2} \pm 1.10^{-2}$ g/cm$^2$ provenait de la vapeur

d'eau sur la planète. La lumière solaire traverse deux fois l'atmosphère martienne; au bord du disque, le parcours oblique accroît le trajet; l'intégration montre qu'il faut diviser par 4 la valeur précédente, pour obtenir l'humidité sur la planète, soit $8,5.10^{-3}$ g/cm$^2$.

L'instrument était étalonné sous la pression atmosphérique terrestre. La pression martienne 10 fois plus faible diminue l'intensité des bandes spectrales dans un rapport voisin de 2,3 ([15]). Après correction, la quantité de vapeur d'eau trouvée pour l'ensemble de l'atmosphère martienne vaut $2.10^{-2}$ g/cm$^2$. Supposée entièrement liquéfiée l'eau martienne donnerait sur le sol une couche d'épaisseur 0,2 mm.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 467.

(2) A. Dollfus, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955, Supplément *Annales Astrophysique* et *Planets and Satellites*, chap. 9, University Chicago Press, 1961.

(3) G. P. Kuiper, *The Atmosphere of the Earth and Planets*, University Chicago Press, 1948.

(4) A. Dollfus, *Colloque de Liège* (*Mémoires Soc. R. Liège*, 18).

(5) Very, *Lowell Obs. Bull.*, 1, n° 17, 1909.

(6) Adams, Dunham, *Ap. J.*, 79, 1934, p. 308.

(7) C. C. Kiess, *Ap. J.*, 126, 1957, p. 574.

(8) S. Hess, *P. A. S. P.*, 60, 1948, p. 286.

(9) G. de Vaucouleurs, *Physique de la planète Mars*, Albin Michel, p. 249.

(10) Goody, *Weather*, 12, 1957, p. 3.

(11) H. C. Urey, *Hand. Physik*, 52, 1959, p. 398.

(12) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 954.

(13) A. Dollfus, *L'Astronomie*, septembre 1959.

(14) A. Dollfus, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1920.

(15) J. N. Howard, L. Burch et D. Williams, *Geophys. Research*, Paper n° 40, 1955, AFCRC-TR-55-213.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Le gradient de temps comme grandeur de base de la théorie de la relativité.* Note (*) de M. **Bernhard Philberth**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit un vecteur covariant (« gradient de temps ») dont le produit avec la vitesse relative est invariant, et l'on démontre, qu'il peut être pris pour une grandeur fondamentale dans la théorie de la relativité.

Soient $a_{ik}$ les coefficients de la transformation de Lorentz :

$$dx = a_{11}\,dx' + a_{14}\,dt'; \qquad dy = dy'; \qquad dz = dz'; \qquad dt = a_{41}\,dx' + a_{44}\,dt',$$

où $x$, $y$, $z$, $t$ (resp. $x'$, $y'$, $z'$, $t'$) sont les coordonnées cartésiennes d'espace et de temps du système S (resp. S′). On considère habituellement $a_{ik}$ dépendant de la vitesse invariante $c$ et de la vitesse relative $v$ de S′ par rapport à S [(1), (2)]. Cependant, nous écrirons l'expression bien connue $\sqrt{1-(v^2/c^2)}$ sous la forme $\sqrt{1-v.w}$, pour préparer les développements qui suivent. Ainsi :

$$dx = \frac{1}{\sqrt{1-v.w}}\,dx' + \frac{v}{\sqrt{1-v.w}}\,dt'; \qquad dt = \frac{w}{\sqrt{1-v.w}}\,dx' + \frac{1}{\sqrt{1-v.w}}\,dt',$$

où $w = v/c^2$. La symétrie de $x$, $y$, $z$, $v$ et $t$, $w$ apparaît aussi de la comparaison des deux différents genres « d'ondes » : 1° la périodicité dans l'espace (par exemple un terrain ondulé; ou une onde d'eau), pour laquelle il existe un système préférentiel où la périodicité, indépendante du temps, est une fonction de l'espace de longueur d'onde $\lambda_0$; 2° la périodicité dans le temps [par exemple onde de matière selon L. de Broglie (3)], pour laquelle il existe un système préférentiel où la périodicité, indépendante de l'espace, est une fonction du temps de période $\mathfrak{T}_0$. $\lambda$ étant la longueur d'onde et $\mathfrak{T}$ la période, on a respectivement dans les cas 1° et 2° :

— périodicité dans l'espace :

$$\lambda = \lambda_0\sqrt{1-v.w}; \qquad \mathfrak{T} = \frac{\lambda}{v} = \lambda_0\frac{\sqrt{1-v.w}}{v};$$

— périodicité dans le temps :

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{T}_0\sqrt{1-v.w}; \qquad \lambda = \frac{\mathfrak{T}}{w} = \mathfrak{T}_0\frac{\sqrt{1-v.w}}{w}.$$

Ces deux paires d'équations se transforment mutuellement l'une dans l'autre si l'on remplace les grandeurs « d'espace » $\lambda$, $\lambda_0$, $v$ par les grandeurs de « temps » $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{T}_0$, $w$; et *vice versa*.

Nous allons montrer que la grandeur $w$ introduite d'abord pour simplifier la formule est issue d'un vecteur d'importance générale. A cet effet, revenons à la transformation de Lorentz. Le vecteur tridimensionel $\vec{v}$ vitesse du S′ par rapport à S est donné par les composantes $(dx/dt,\ dy/dt,\ dz/dt)$, où $dx$,

$dy$, $dz$, $dt$ se rapportent à un point immobile dans S′, donc à la multiplicité d'événements $0 = dx' = dy' = dz'$. Si nous considérons, d'autre part, la multiplicité d'événements $0 = dt'$, celle-ci donne dans S une fonction

$$dt = f_1\,dx + f_2\,dy + f_3\,dz$$

et, par conséquent, aussi un gradient $\vec{w} = (\partial t/\partial x,\ \partial t/\partial y,\ \partial t/\partial z)$ que nous appellerons « gradient de temps »; vecteur de dimension temps par longueur. Pour la forme élémentaire, citée ci-dessus, de la transformation de Lorentz on a : $\vec{v} = (v, 0, 0)$ et $\vec{w} = (w, 0, 0)$. La relation $\vec{w} = \vec{v}/c^2$ valable pour ce cas spécial est aussi valable pour la forme générale de la transformation de Lorentz, ce qu'on peut déduire de la pseudo-orthogonalité de celle-ci.

Considérons deux systèmes Q et Q′ de coordonnées courbes; Q immobile par rapport au système S introduit plus haut, Q′ immobile par rapport à S′. S; S′; Q; Q′ ont respectivement les coordonnées d'espace : $x_1$, $x_2$, $x_3$; $x'_1$, $x'_2$, $x'_3$; $q_1$, $q_2$, $q_3$; $q'_1$, $q'_2$, $q'_3$ et les coordonnées de temps : $x_4$; $x'_4$; $q_4$; $q'_4$. On a alors les relations

$$dq_i = \sum_{k=1}^{4} b_{ik}\,dx'_k; \qquad dx'_k = \sum_{=1}^{4} \mathrm{B}_{kj}\,dq_j,$$

avec

$$\sum_{k=1}^{4} b_{ik}\mathrm{B}_{kj} = \sum_{k=1}^{4} b_{kl}\,\mathrm{B}_{jk} = \delta_{ij}.$$

Dans le cas du point immobile dans Q′, on a

$$0 = dq'_1 = dq'_2 = dq'_3 = dx'_1 = dx'_2 = dx'_3.$$

On obtient ainsi les composantes de la « vitesse générale » $\vec{\nu}$

$$\nu_i = \frac{dq_i}{dq_4} = \frac{b_{i4}}{b_{44}} \qquad \text{pour} \quad i = 1, 2, 3.$$

Dans le cas de simultanéité dans Q′ on a :

$$0 = dq'_4 = dx'_4 = \sum_{=1}^{4} \mathrm{B}_{4j}\,dq_j,$$

donc

$$\frac{\partial q_4}{\partial q_i} = -\frac{\mathrm{B}_{4i}}{\mathrm{B}_{44}} \qquad \text{pour} \quad i = 1, 2, 3;$$

appelons $\partial q_4/\partial q_i = \omega_i$ les composantes du « gradient général de temps » $\vec{\omega}$.

On trouve pour le produit scalaire :

$$\vec{\nu}.\vec{\omega} = \sum_{i=1}^{3} \nu_i\omega_i = -\sum_{i=1}^{3} \frac{b_{i4}\mathrm{B}_{4i}}{b_{44}\mathrm{B}_{44}} = 1 - \frac{1}{b_{44}\mathrm{B}_{44}}.$$

On a

$$b_{ik} = \sum_{l=1}^{4} c_{il}\,a_{lk},$$

où $a_{ik}$ sont les coefficients cités plus haut de la transformation de S′ en S et $c_{il}$ les coefficients de la transformation de S en Q. Donc :

$$o = c_{14} = c_{24} = c_{34} = c_{41} = c_{42} = c_{43}$$

et l'on obtient

$$b_{44} = a_{44} c_{44} \qquad \text{et} \qquad B_{44} = \frac{a_{11}}{c_{44}}.$$

Par conséquent,

$$\vec{\nu} . \vec{\omega} = 1 - \frac{1}{a_{11} a_{44}} = \vec{\nu} . \vec{w} = \frac{v^2}{c^2}.$$

La dernière équation montre que le produit $\vec{\nu} . \vec{\omega}$ ne dépend que de la vitesse relative de Q′ par rapport à Q. Ceci est fondamental, parce que $\vec{\nu}$ et $\vec{\omega}$ sont chacun fixés par une multiplicité d'événements, c'est-à-dire « immobilité » ($o = dq'_1 = dq'_2 = dq'_3$) resp. « simultanéité » ($o = dq'_4$) sans que le métrique de Q, Q′ ou la vitesse invariante $c$ aient besoin d'être connus. C'est pourquoi, par exemple, la forme $\sqrt{1 - \vec{\nu} . \vec{\omega}}$ du facteur de contraction est particulièrement générale et, du point de vue systématique, une forme fondamentale. Par contre, la détermination de $v$ et $c$ pour la forme $\sqrt{1 - (v^2/c^2)}$ nécessite la connaissance du métrique de Q. Mentionnons encore que les quotients $\nu_i/\omega_k$ ($i$, $k$ = 1, 2, 3) ne dépendent pas de la vitesse de Q′ par rapport à Q et sont caractéristiques pour le métrique de Q et ainsi propres à la détermination de $\vec{v}$, $\vec{w}$ et $c$.

Parallèlement à la « vitesse générale tétradimensionnelle » $\vec{N}$ nous pouvons définir le « gradient général tétradimensionnel de temps » $\vec{\Omega}$ :

$$\vec{N} = (N_1, N_2, N_3, N_4), \quad \vec{\Omega} = (\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4), \qquad \text{avec} \quad N_n = \frac{d\varphi_n}{d\tau}; \quad \Omega_n = \frac{\partial \tau}{\partial \varphi_n},$$

où $\varphi_n$ sont les coordonnées courbes d'espace ($\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$) et de temps ($\varphi_4$) et où $\tau$ est le temps invariant de Minkowski.

On a $\vec{N} . \vec{\Omega} = 1$. Pour la démonstration, nous allons définir :

$$\hat{\tau} - \tau_0 = \left( \sum_{i,k=1}^{4} g_{ik} (\varphi_i - \Phi_i)(\varphi_k - \Phi_k) \right)^{\frac{1}{2}},$$

où $\Phi_n$ sont les coordonnées et $\tau_0$ le temps invariant de l'événement de référence $E_0$ et où $g_{ik} = g_{ki}$ sont les coefficients du tenseur fondamental, pour $\Phi_n$. On trouve

$$\frac{\partial \hat{\tau}}{\partial \varphi_n} = \frac{1}{\hat{\tau} - \tau_0} \sum_{m=1}^{4} g_{nm} (\varphi_m - \Phi_m);$$

appelons $\varphi_m - \Phi_m = d\varphi_m$, pour $d\varphi_1^2 + d\varphi_2^2 + d\varphi_3^2 + d\varphi_4^2 \to 0$, on a

$$\frac{\tau - \tau_0}{\hat{\tau} - \tau_0} = \frac{d\tau}{\hat{\tau} - \tau_0} \to 1,$$

alors

$$\Omega_n = \frac{\partial \tau}{\partial \varphi_n} = \frac{1}{d\tau} \sum_{m=1}^{4} g_{nm}\, d\varphi_m;$$

alors

$$\vec{N}.\vec{\Omega} = \frac{1}{d\tau^2} \sum_{m,n=1}^{4} g_{nm}\, d\varphi_m\, d\varphi_n = 1.$$

Pour les coordonnées cartésiennes $x$, $y$, $z$, $c.t$ on a $g_{44} = 1/c^2$ et, en outre, $g_{ik} = -(\delta_{ik}/c^2)$; alors

$$(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4) = \left(\frac{-N_1, -N_2, -N_3, +N_4}{c^2}\right).$$

Ainsi nous avons trouvé, que le vecteur $\vec{\omega} = \text{grad}\, t$ $\left(\text{resp. } \vec{\Omega} = \text{Grad}\, \tau\right)$, introduits sous le nom de gradient de temps, sont contregrédients au vecteur de la vitesse tri- (resp. tétradimensionnelle). C'est pourquoi il est utile de se servir dans certaines relations de la théorie de la relativité de ces vecteurs (gradient de temps et vitesse) sans utilisation explicite de la vitesse invariante $c$. On pourrait considérer le gradient de temps comme un vecteur dual à la vitesse et obtenu à partir de celle-ci par l'échange du temps et de l'espace. Par ce fait, il deviendrait particulièrement intéressant pour la considération des ondes de matière.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) A. Einstein, *Ann. Phys.*, 17, 1905, p. 891-921.

(2) V. Fock, *The theory of space time and gravitation*, London, 1959.

(3) L. de Broglie, *La mécanique ondulatoire*, Paris, 1928.

(*München, Destouchesstr.* 14, *Allemagne.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination du coefficient de viscosité de l'azote comprimé jusqu'à* 5 000 bars. Note (*) de MM. **Jean Vermesse**, **Pierre Johannin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous présentons ici les résultats de mesures du coefficient de viscosité $\eta$, effectuées sur l'azote à 25,4°C jusqu'à 3 900 bars, et à 48,9°C jusqu'à 4 880 bars. Nous avons utilisé un viscosimètre métallique à tube capillaire en pyrex, conçu par l'un de nous, en vue d'étudier le coefficient de viscosité des gaz et des liquides sous hautes pressions.

Ce viscosimètre est une modification de celui qui avait été décrit par Lazarre et Vodar [1]. Il est contenu dans une bombe de pression thermostatée reliée à un multiplicateur de pression, alimenté par un compresseur à membrane. Il se compose (*fig.* 1) : d'un siphon de mercure $S_1$, d'un tube capillaire $t_c$, d'un appareil de mesure de déplacements D et d'un second siphon de mercure $S_2$. Le siphon $S_1$ est constitué de deux vases C et M communiquant entre eux en A. La partie C est fermée sur l'orifice d'un tube capillaire $t_c$ en pyrex. Un plongeur P flotte sur le mercure en C. La partie M est ouverte dans l'enceinte de la bombe de pression et reçoit l'appareil de mesure D. La partie haute du capillaire est solidaire de $S_2$, nécessaire pour l'étude des liquides, qui peuvent être confinés dans l'espace limité par les deux siphons et le tube capillaire, la pression étant transmise par le gaz contenu dans la bombe, par l'intermédiaire du mercure,

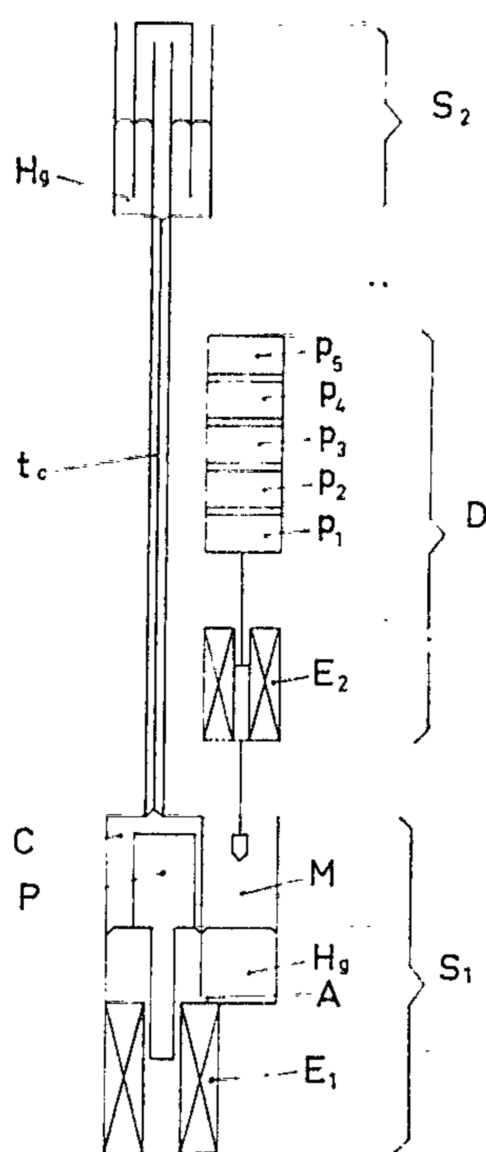



Fig. 1.

ces différentes parties sont démontables et accessibles directement. Le tube $t_c$ est long de 530 mm pour un diamètre intérieur de 0,15 mm. La section droite en M a un diamètre de 15 mm, celle en C de 20 mm. $S_1$ contient 42 $cm^3$ de mercure.

Pour effectuer une mesure, on appelle le plongeur P vers le bas, à l'aide d'un électroaimant $E_1$. Le mercure monte alors brusquement dans la partie C, créant une surpression suffisante pour produire une circulation de fluide dans le capillaire, de haut en bas. Les niveaux de mercure s'égalisent en C et en M suivant un niveau moyen NM, au bout d'un temps $t$, régi par la loi de Poiseuille, qui s'écrit dans notre cas :

$$\eta = K(\rho - \alpha)\tau, \tag{1}$$

avec

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\log_{10} h_2 - \log_{10} h_1}. \tag{2}$$

K étant un paramètre géométrique, caractéristique de l'appareil, pour une pression donnée. Pour chaque pression de travail, nous avons déterminé K en fonction de sa valeur $K_1$, à la pression atmosphérique, en utilisant les coefficients de compressibilité des matériaux utilisés (2). Entre 1 et 5 000 bars la variation de $(K - K_1)/K_1$ a été trouvée égale à 2 % environ. Nous avons déterminé $K_1$ d'après la relation (1) en supposant connu le coefficient de viscosité de l'azote à la pression atmosphérique pour les températures données.

$\rho$ et $\alpha$ sont les masses spécifiques du mercure et de l'azote, extrapolées d'après les données de Bridgman (3) et de Michels (4).

$h_i$ est la distance du niveau du mercure en M à l'instant $t_i$ au niveau moyen NM. Ce niveau de mercure sur l'axe de M est repéré au moyen d'un contact électrique mobile. Ce contact est solidaire du noyau plongeur de l'électroaimant $E_2$ susceptible de soulever successivement cinq poids $P_1$, $P_2$ ..., $P_5$ distants de $4 \pm 0{,}005$ mm. Ce dispositif détermine cinq positions d'équilibre stables du contact, fonction de l'intensité passant dans $E_2$, et déterminées à 5 $\mu$ près. L'instant des contacts est enregistré par un chronographe imprimant au centième de seconde près. Le contact, maintenu au potentiel moins 1 V par rapport au mercure, ne s'est jamais sali [*cf.* (5)].

TABLEAU I (25,4°C).

| P (bars). | $10^{-6}$.Pl. | P (bars). | $10^{-6}$.Pl. |
|---|---|---|---|
| 549 | 36,0 | 2 177 | 94,0 |
| 971 | 51,6 | 2 599 | 108,0 |
| 1 265 | 61,9 | 2 991 | 121,0 |
| 1 442 | 68,4 | 3 403 | 134,5 |
| 1 648 | 75,5 | 3 432 | 135,5 |
| 1 785 | 80,5 | 3 736 | 147,0 |
| 1 991 | 87,4 | 3 893 | 152,3 |

TABLEAU II (48,9°C).

| P (bars). | $10^{-6}$.Pl. | P (bars). | $10^{-6}$.Pl. |
|---|---|---|---|
| 873 | 45,9 | 3442 | 122,2 |
| 1412 | 61,5 | 3932 | 136,5 |
| 1961 | 77,9 | 4325 | 149,2 |
| 2520 | 93,9 | 4629 | 159,1 |
| 2952 | 107,0 | 4884 | 167,5 |

Tous les $h_i$ s'expriment en fonction de $h_1$, puisqu'en millimètres, nous avons

$$h_1 = h_i - 4(i-1), \quad \text{avec} \quad i = 2,\ 3,\ 4,\ 5 \text{ et } 6.$$

Nous avons été conduits à calculer $h_1$ pour chaque pression en utilisant l'équation à une inconnue $h_1$ :

$$\frac{\log 10\left(1 - \frac{4}{h_1}\right)}{\log 10\left(1 - \frac{4}{h_1 - 4}\right)} = \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_2}$$

déduite de (2) à partir des intervalles de temps $t_2 - t_1$ et $t_3 - t_2$.

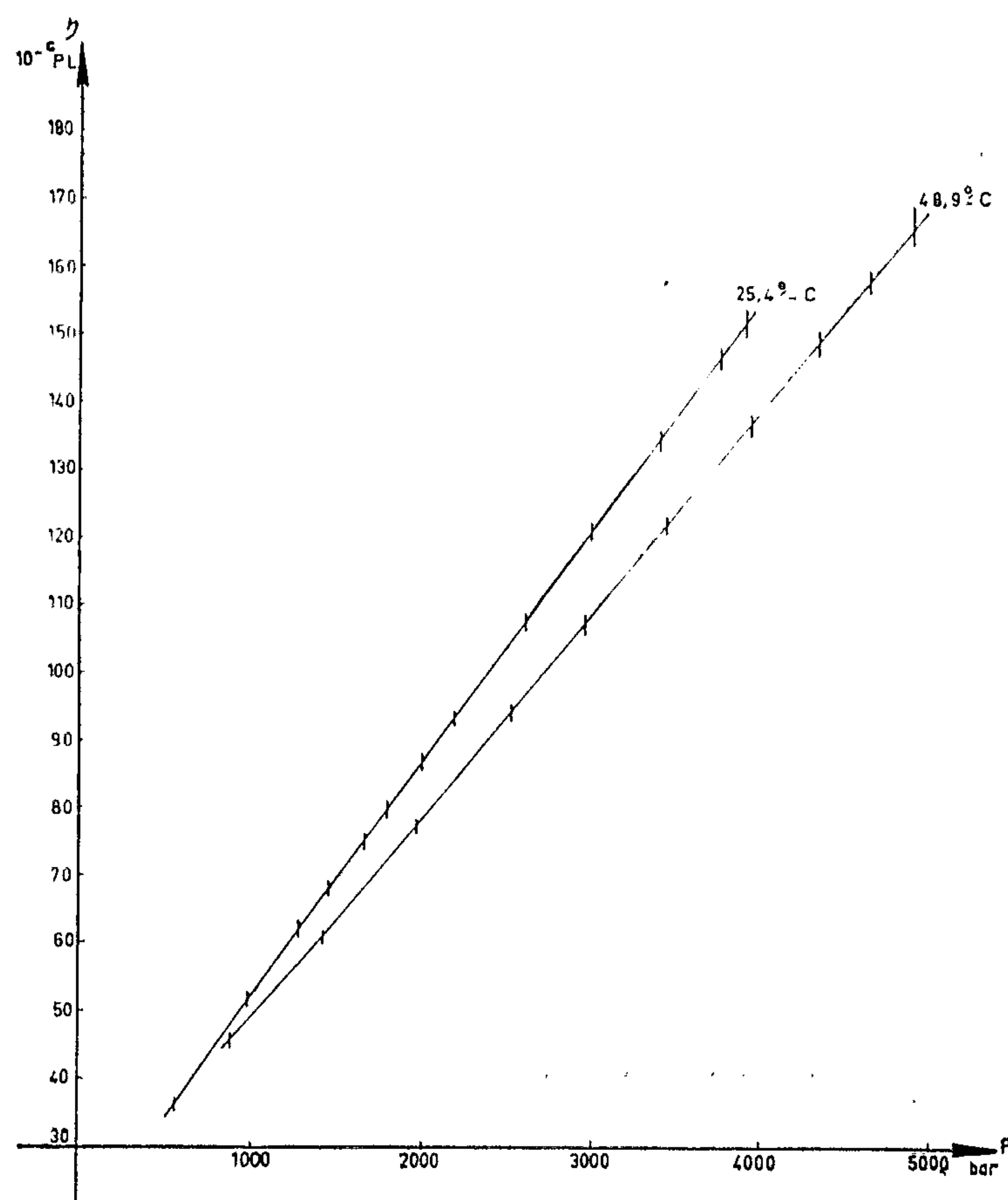



Fig. 2.

Nous avons mesuré la pression régnant dans la bombe avec un manomètre donnant une lecture à 1 % près. Un thermocouple chromel-alumel placé à l'intérieur de la bombe nous donnait une valeur de la température à $\pm$ 0,05°C. L'erreur que nous commettons sur $\eta$ ou sur $K_1$ est essentiellement due à la détermination de $\tau$ [équation (2)]. Nous l'avons trouvée inférieure à 1,2 %. Aussi l'erreur totale sur $\eta$ se situe-t-elle au-dessous de 3 %.

La différence entre ce viscosimètre et celui de Lazarre et Vodar, réside en grande partie dans son dispositif de repérage du mercure. Il a l'avantage de déterminer des différences de niveau par la mesure des hauteurs de poids calibrés et non par celle de la distance verticale de contacts multiples. D'une part, cette mesure n'est pas affectée par une modification éventuelle du contact unique. D'autre part, le contact étant relevé à la position immédiatement supérieure, dès détection du passage du courant, la montée du mercure n'est pas perturbée. Un défaut du présent dispositif réside par contre dans l'échauffement dû au fonctionnement de l'électro-aimant $E_2$, que nous avons cependant pu rendre peu important. Dans les tableaux I et II et dans la figure 2 nous avons représenté la variation de la viscosité exprimée en poiseuille (Pl) en fonction de la pression P en bars pour les deux températures étudiées.

Dans le domaine commun de pression, nos résultats coïncident à mieux de 1 % avec ceux extrapolés à nos températures, de Michels et Gibon [6] jusqu'à 1000 bars, et de Lazarre et Vodar jusqu'à 3 000 bars. Dans les limites de notre erreur, nous trouvons (*fig.* 2) qu'il existerait une variation linéaire du coefficient de viscosité en fonction de la pression, pour des pressions au-delà de 1000 bars.

Une discussion de ces résultats dans le cadre des théories existantes sera donnée prochainement.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) F. LAZARRE et B. VODAR, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 487.
(2) *Handbook of Physical Constants*, Géophysical Society of America, spécial papers 1954, n° 36, January 31, 1942.
(3) P. W. BRIDGMAN, *Physics of high Pressure*, Bell and Sons Ltd, 1949.
(4) A. MICHELS, R. LUNBECK et G. J. WOLKERS, *Physica*, Pays-Bas, 1951, 17, n° 9, p. 801-816.
(5) J. F. SWINDELLS, J. R. COE et T. B. GODFREY, *J. Res. Nation. Bur. Stand. U.S.A.*, 48, n° 1, 1952, p. 31.
(6) A. MICHELS et R. O. GIBSON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 134, 1931, p. 288-307.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ACOUSTIQUE. — *Contribution à la production d'une onde ultrasonore plane et progressive par un transducteur à quartz.* Note (*) de MM. **Norbert Segard** et **Jean Pouliquen**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

A l'aide de la microsonde piézoélectrique décrite dans une Note précédente on détermine les causes perturbant la planéité de l'onde ultrasonore émise par un transducteur à quartz dans une cuve remplie d'eau. Ceci amène une modification importante de ce transducteur.

L'étude des champs ultrasonores produits par un générateur S. C. A. M. type L (*fig.* 1) à l'aide d'une sonde piézoélectrique à quartz [1] a donné lieu à une Note précédente [2]. Les résultats montrent une amélioration de la symétrie cylindrique du champ, mais l'intensité n'est pas assez uniforme pour permettre l'application de notre théorie sur la diffraction de la lumière par une onde ultrasonore plane et progressive [3].

Une microsonde à titanate [4] permettant une analyse beaucoup plus fine de ces champs nous a donné des résultats très comparables (*fig.* 2). Soupçonnant des perturbations au niveau de l'onde réfléchie par l'électrode qui alimente le quartz nous avons enlevé le pétrole qui remplissait le carter (*a*) du transducteur. Il est alors indispensable d'exciter le quartz à faible tension pour éviter toute effluve entre celui-ci et l'électrode d'alimentation.

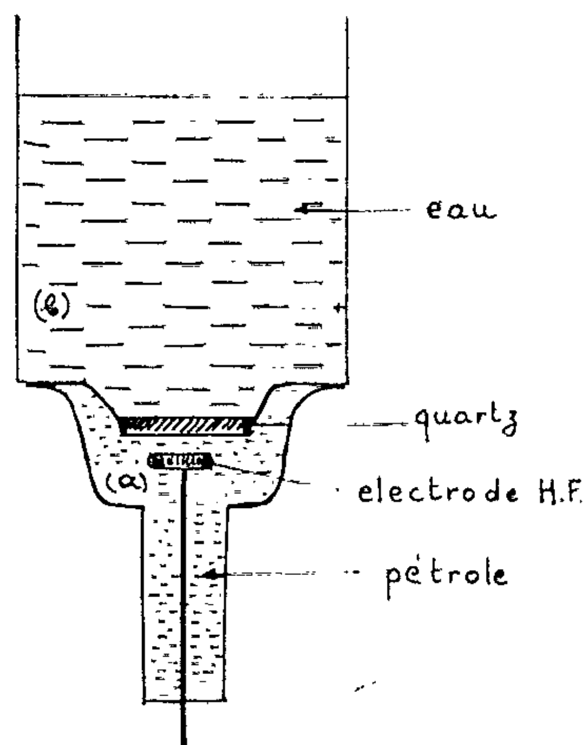



Fig. 1.

Cette modification produit une très nette amélioration. La figure 3 le montre : à part des variations locales, le champ ultrasonore est en moyenne uniforme au-dessus de l'électrode d'alimentation.

Revêtir d'ouate les parois et la partie supérieure du vase-laboratoire (*b*) où les champs sont étudiés atténue ces variations locales qui semblent donc provenir de réflexions intérieures.

Cette première série d'expériences nous conduit aux conclusions suivantes :

On a cru devoir :

1° augmenter au maximum les dimensions de l'électrode d'alimentation du quartz afin d'avoir une plus grande région de planéité de l'onde ultrasonore;

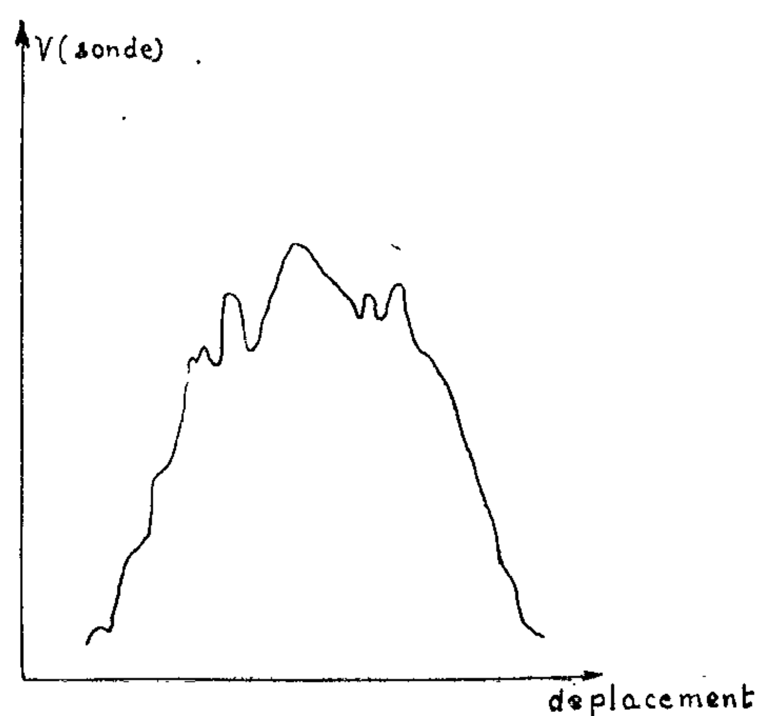



Fig. 2.

2° maintenir une couche d'air entre le quartz et son électrode d'alimentation, pour empêcher l'onde ultrasonore d'atteindre cette électrode et de s'y réfléchir; mais il faut augmenter l'isolement entre ces deux éléments du transducteur, afin de pouvoir y appliquer une tension plus grande;

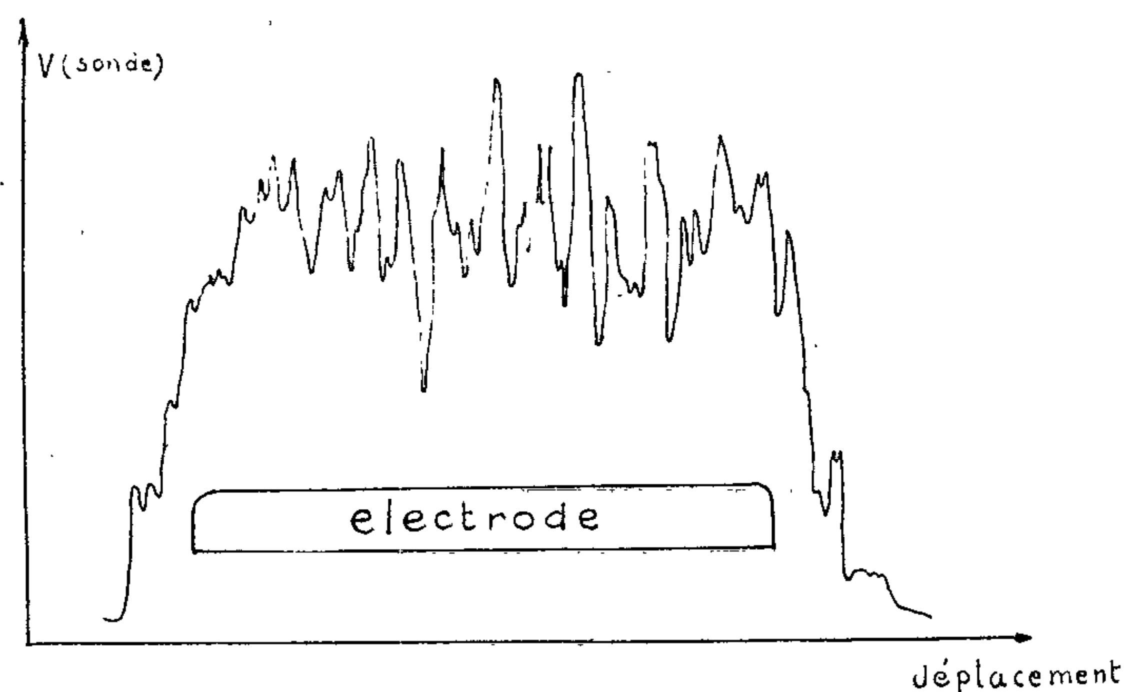



Fig. 3.

3° absorber davantage les ultrasons sur les parois latérales et dans la région supérieure du liquide; surtout supprimer la fente pratiquée dans l'absorbant supérieur pour le déplacement de la microsonde;

4° étudier différents absorbants afin de choisir le plus efficace.

En conséquence nous avons :

1° remplacé l'électrode de 38 mm de diamètre par une autre de 50 mm;

2° coiffé cette électrode d'un revêtement de téflon dont l'épaisseur, de l'ordre du millimètre, est constante en tout point de la surface à moins de 0,02 mm près;

3° fixé l'absorbant supérieur à la microsonde qui l'entraîne dans ses déplacements;

4° essayé successivement les matières absorbantes suivantes : ouate, étoffe de laine, polystyrène expansé, copeaux de bois et peau de mouton à longs poils (mouton de Toscane); ces deux derniers sont les plus efficaces.

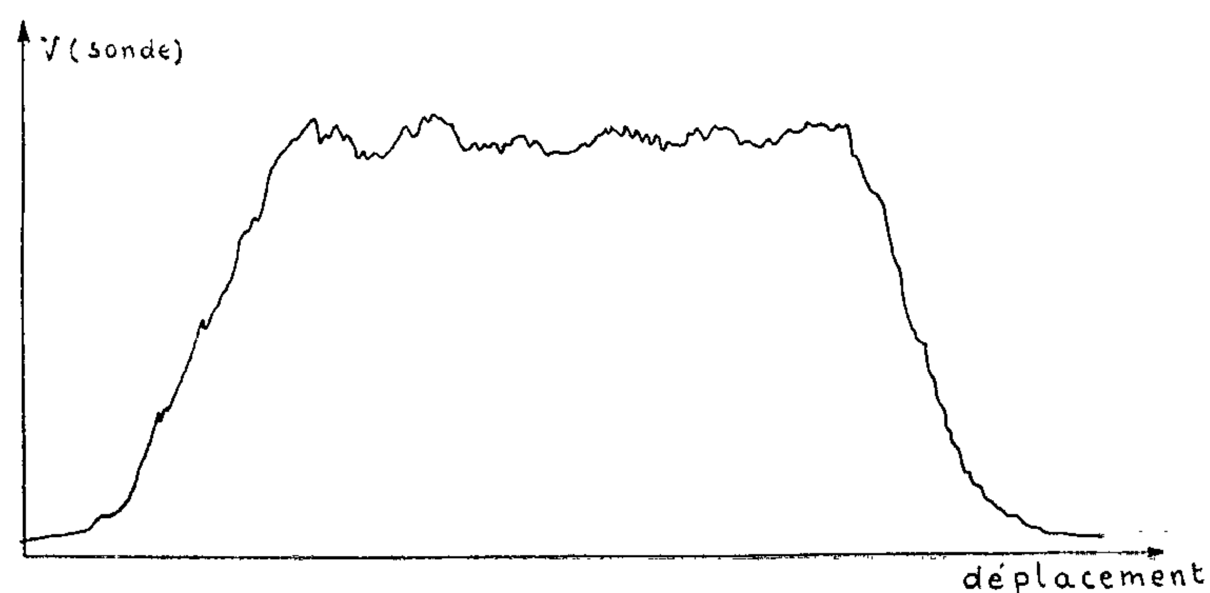



Fig. 4.

La figure 4 montre le résultat obtenu à l'aide de toutes ces modifications.

Désormais nous pouvons considérer que l'onde émise est plane et progressive dans la majeure partie du champ. Reste à corriger le fait que ses flancs ne soient pas plus raides.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) N. SEGARD, Mlle J. CASSETTE et F. COCQUEREZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 873.

(2) N. SEGARD, J. POULIQUEN et G. POSSELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1940.

(3) N. SEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4263.

(4) N. SEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1187.

(*Laboratoires de la Faculté Libre des Sciences de Lille* et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I.S.E.N.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Théorie de l'électrode plurimétallique dans un milieu électroactif quelconque.* Note (*) de M. **Georges Feuillade**, transmise par M. Louis Néel.

On généralise la notion de potentiel mixte et de potentiel local pour une électrode composite. Cette question peut être mise en relation, sur le plan fondamental, avec certains problèmes de catalyse hétérogène, et, sur le plan méthodologique, avec le problème de la validité des mesures globales.

*Cas de l'électrode isolée.* — Nous reprenons ici une méthode de linéarisation utilisée déjà pour les semi-conducteurs ([1]). Pour le $j^{\text{ième}}$ métal composant (de surface $s_j$) et la $i^{\text{ième}}$ réaction, le courant partiel s'écrit

$$I_j^i = \frac{1}{\rho_j^i}(\delta V_j - \delta V_{ej}^i),$$

où $\delta V_{ej}$ est le potentiel à l'équilibre et $1/\rho_j^i$ la conductance faradique partielle (en c. c.); $1/\rho_j^i = s_j I_{ej}^i / kT$ lorsque $I_j^i \to 0$, $I_{ej}^i$ étant le courant d'échange. Aux réactions irréversibles correspond donc un terme $\rho_j^i$ grand.

L'intensité débitée par le métal $j$ est égale à

$$I_j = \sum_i I_j^i = \frac{1}{\rho_j}(\delta V_j - \delta V_{mj}),$$

en posant $1/\rho_j = \sum_i 1/\rho_j^i$ et

$$\delta V_{mj} = \sum_i \frac{\delta V_{ej}^i}{\rho_j^i}\left(\sum_i \frac{1}{\rho_j^i}\right)^{-1};$$

$\delta V_{mj}$ est le potentiel mixte qui s'établirait sur le métal $j$ seul. En nous référant à la figure jointe, nous conviendrons de prendre comme sens positif pour $I_{jk}$ le sens de $j$ vers $k$ si $j < k$ et de $k$ vers $j$ si $j > k$. Pour chaque maille $j - k$, on a

$$R_j I_j + \delta V_j \pm R_{jk} I_{jk} - \delta V_k - R_k I_k = 0 \qquad (+ \text{ si } j < k, \ - \text{ si } j > k);$$

en outre,

$$I_j = \sum_{k>j} I_{jk} - \sum_{k<j} I_{jk} \qquad \text{et} \qquad \delta V_j = \rho_j I_j + \delta V_{mj}.$$

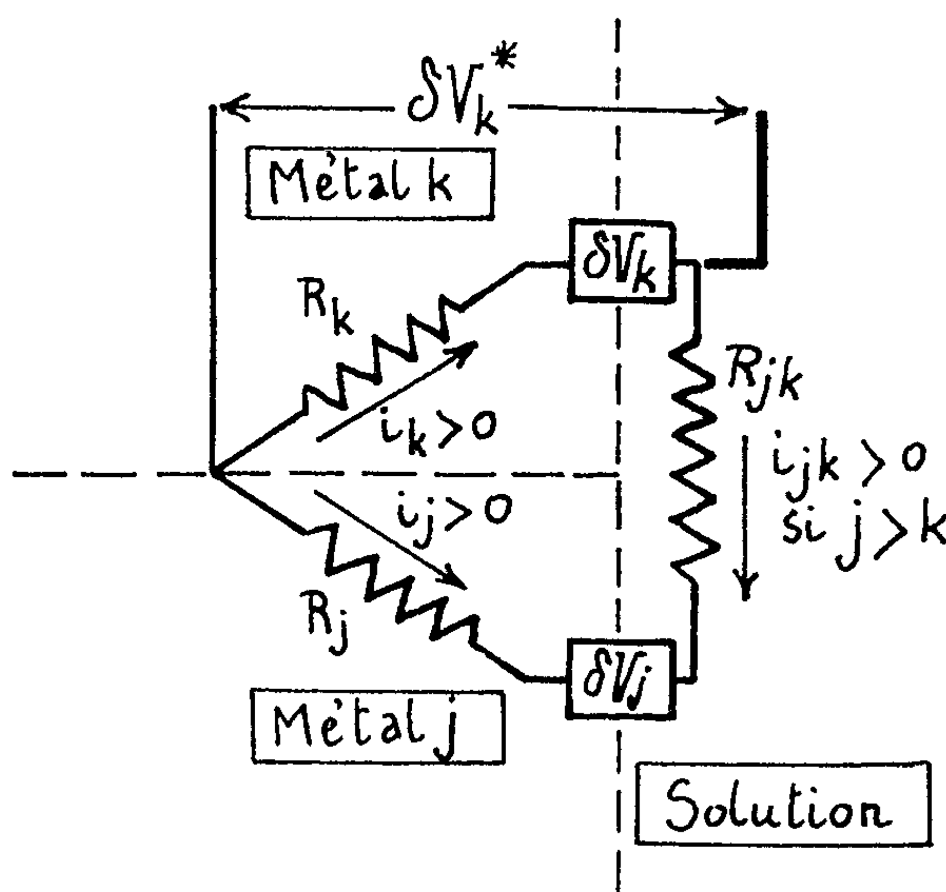
L'élimination des $I_{jk}$ fournit le système suivant :

$$\left[(\rho_j + R_j)\sum_{k \neq j} \frac{1}{R_{jk}} + 1\right] I_j - \sum_{k \neq j} \frac{R_k + \rho_k}{R_{jk}} I_k + \sum_{k \neq j}\left(\frac{\delta V_{mj} - \delta V_{mk}}{R_{jk}}\right) = 0$$

de $n$ équations linéaires ($1 < j \neq k < n$) qui permet de calculer successivement $I_j$, $\delta V_j$, $I_j^i$ et, ainsi, de déterminer la cinétique locale précise de l'électrode (catalyse électrochimique).

Plus intéressante pour la méthodologie électrochimique est l'expression du potentiel local $\delta V_j^*$ du métal $j$ (considéré cette fois comme élément d'électrode) qui peut, en principe, être mesuré à l'aide d'une sonde fine. Dans une mesure courante, le potentiel moyen d'une électrode composite dépend donc de sa position par rapport aux électrodes de référence. C'est seulement dans le cas où les $R_{jk}$ deviennent négligeables qu'on retrouve la notion précise d'un potentiel global défini

$$\delta V^* = \left[\sum_j \frac{1}{R_j + \rho_j}\right]^{-1} \sum \frac{\delta V_{mj}}{R_j + \rho_j}.$$




Les forces électromotrices sont mesurées algébriquement, côté électrode par rapport à côté solution.

Dans toutes ces formules, les termes ohmiques (en R) et faradiques (en $\rho$) jouent des rôles symétriques et conditionnent également la réversibilité d'un composant métallique particulier. D'une façon générale, on peut montrer que $\delta V_j^*$ (ou $\delta V^*$) est déterminé surtout par les $\delta V_{mk}$ des parties $k$ de l'électrode qui, « vues du point $j$ », présentent la plus grande réversibilité ($R_k + \rho_k + R_{jk}$ faibles). Ainsi, pour une électrode bimétallique

$$\delta V_1^* = \frac{(R_1 + \rho_1)\,\delta V_{m2} + (R_2 + \rho_2 + R_{12})\,\delta V_{m1}}{R_1 + \rho_1 + R_2 + \rho_2 + R_{12}}$$

apparaît comme une moyenne pondérée de $\delta V_{m1}$ et $\delta V_{m2}$ affectés d'un certain « taux de réversibilité ». $\delta V_1^* \to \delta V_{m1}$ si le métal 2 est passivé, au sens électochimique strict ($\rho_2$ grand) ou dans un sens plus général ($R_2$ grand : oxydation intergranulaire, par exemple, ou $R_{12}$ grand : électrolyte résistant).

*Cas de l'électrode en débit extérieur.* — S'il existe un potentiel global $\delta V^*$ pour l'électrode isolée, on peut passer facilement au cas d'un débit exté-

rieur I par application du théorème de Thévenin. Dans ces conditions, le potentiel $\partial V$ (par rapport à la solution) s'écrit

$$\partial V = \left[\sum_j \frac{1}{R_j + \rho_j}\right]^{-1} \left[I + \sum \frac{\partial V_{mj}}{R_j + \rho_j}\right].$$

Lorsque I augmente, on passe donc progressivement d'un système « catalytique » où les couplages locaux sont prédominants (entre réactions et entre métaux) à un système d'électrodes indépendantes de même espèce (cathodes ou anodes).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) G. Feuillade, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1288; *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 418.

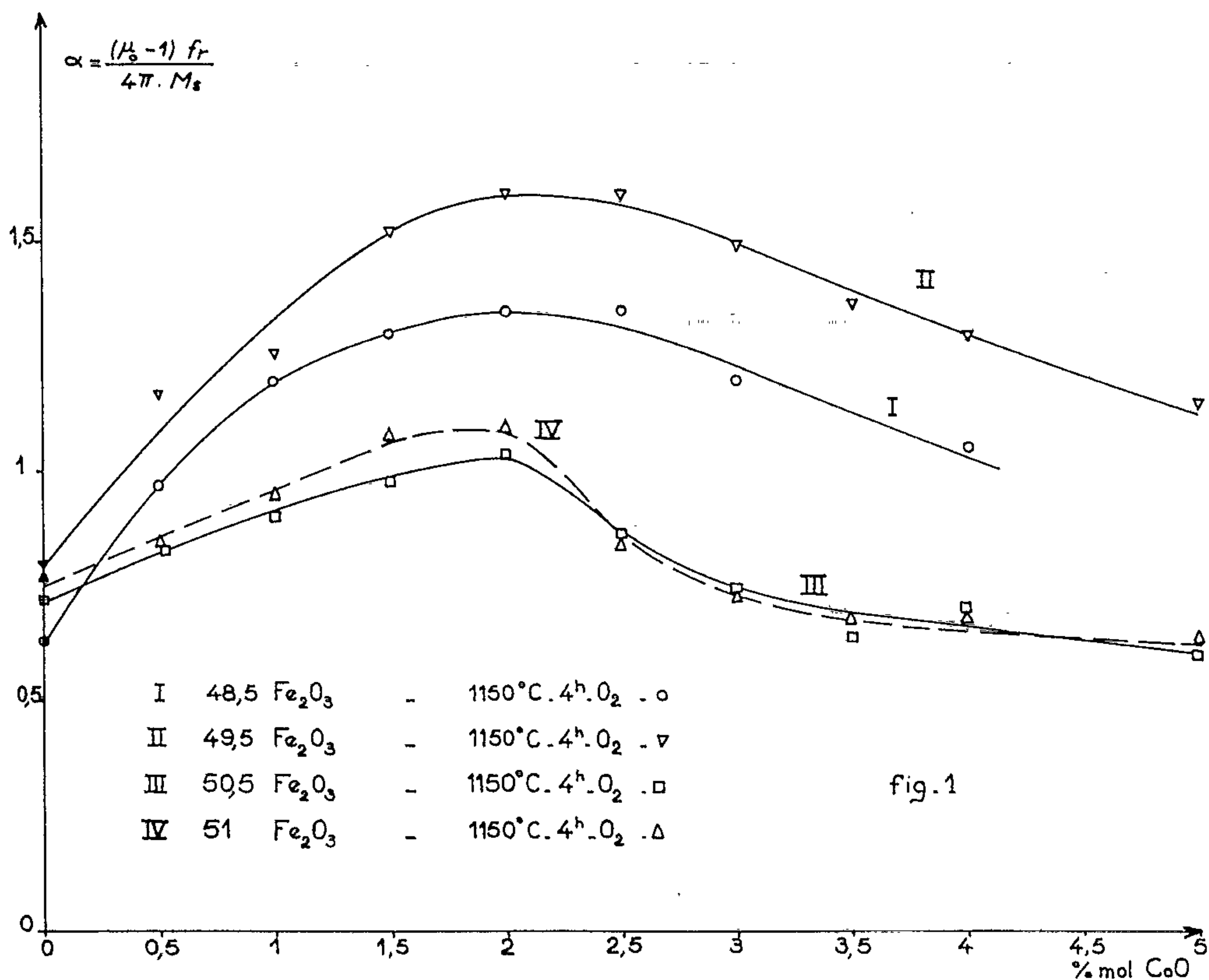
(*Département de Recherches physicochimiques de la Compagnie générale de T. S. F.* et *Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.*)

MAGNÉTISME. — *Influence de l'écart à la stœchiométrie et de la température de frittage sur la dispersion magnétique des ferrites de* Ni-Zn-Co. Note (*) de M. **André Marais**, transmise par M. Louis Néel.

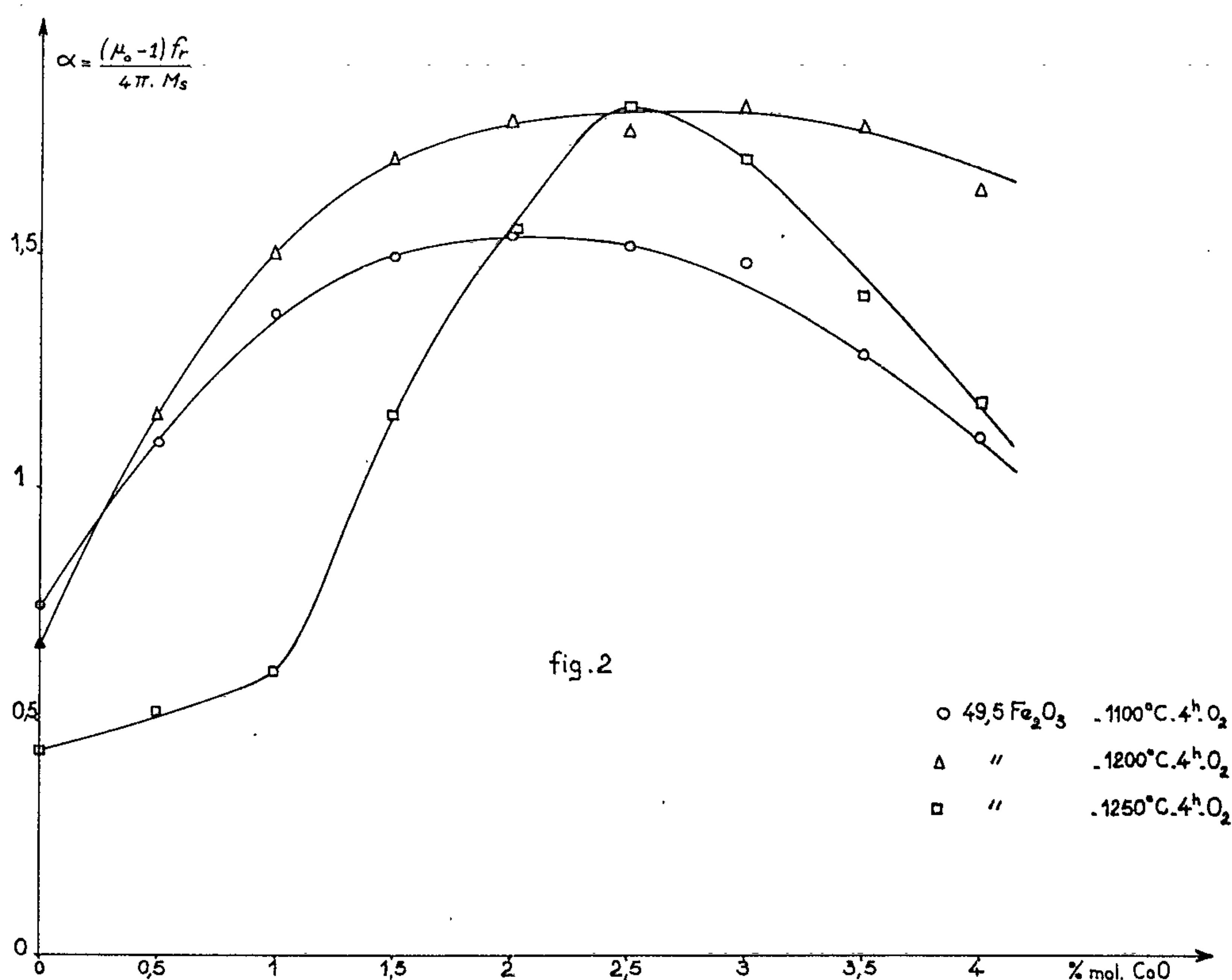
On montre que la dispersion magnétique des ferrites de Ni-Zn-Co varie dans d'assez fortes proportions avec l'écart à la stœchiométrie et la température de frittage, pour des teneurs en oxyde de cobalt s'étendant de 0 à 5 % CoO. Ces faits pourraient s'expliquer par une formule due à Rado et ses collaborateurs, qui supposent que le spectre magnétique représente une résonance des déplacements de parois.

Il a été montré précédemment [(1), (2)] qu'une faible quantité de cobalt modifie le produit de la perméabilité par la fréquence de résonance. Nous avons vu, en particulier (2), que le coefficient $\alpha = [(\mu_0 - 1)f_r]/4\pi M_s$, rapport de ce produit et de l'induction à saturation, variait dans d'assez fortes proportions avec la teneur en cobalt.

Cet effet du cobalt sur la dispersion de ferrites sensiblement stœchiométriques a été contrôlé tout d'abord avec des échantillons pour lesquels nous avons fait varier la quantité initiale d'oxyde de fer $Fe_2O_3$, de façon à étudier l'influence de l'écart à la stœchiométrie. Les courbes de la figure 1, qui résument cette étude, traduisent les variations de $\alpha$ avec CoO obtenues



avec quatre séries d'échantillons. On retrouve pour chacune de celles-ci le maximum de $\alpha$ aux environs de 2 % CoO, qui correspond sensiblement à l'annulation de l'énergie magnétocristalline $K_1$, mais l'amplitude de $\alpha$ varie beaucoup avec le pourcentage initial en $Fe_2O_3$. Les quatre séries étudiées sont voisines de la série stœchiométrique 50 $Fe_2O_3$, 30 NiO, (20 — $x$) ZnO, $x$ CoO, exprimée en pourcentage moléculaire. La série correspondant à la courbe I a été obtenue avec un pourcentage initial en




oxyde de fer égal à 48,5 % mol de $Fe_2O_3$. Il faut remarquer que, dans ce cas, on doit avoir une légère précipitation d'oxyde de nickel, conséquence du défaut de fer, ce qui fait qu'en réalité la composition du ferrite n'est pas loin de la stœchiométrie. La variation de $\alpha$ la plus grande est obtenue avec l'échantillon renfermant 49,5 % mol de $Fe_2O_3$. Le maximum de $\alpha$ (1,6) reste malgré tout inférieur au coefficient théorique et constant de la formule de Snock ([3]). En effet,

$$(1)\qquad f_r(\mu_0 - 1) = \left(\frac{\gamma}{3\pi}\right) 4\pi M_s,$$

c'est-à-dire $f_r$ $(\mu_0 - 1) = 1{,}85\ 4\pi\ M_s$ si l'on exprime $f_r$ en mégacycles.

La figure 2 donne les mêmes types de courbes pour 49,5 $Fe_2O_3$ et trois températures de frittage : 1100, 1200 et 1300°C. Le coefficient $\alpha$ varie également, dans ce cas, d'une manière importante et est bien loin de pré-

senter une valeur constante comme l'indique la formule (1) qui suppose que la perméabilité est uniquement due à des rotations du vecteur aimantation.

Rado et ses collaborateurs ([4]) considèrent, par contre, que l'absorption est due à la résonance des déplacements de parois. Ils démontrent que cette fréquence peut obéir à une loi analogue à celle de Snoek, soit

$$f_r(\mu_d - 1) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right) 4\pi M_s \left[2(\mu_d - 1)\frac{\delta}{d}\right]^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

avec :

$\mu_d$, perméabilité due aux déplacements de parois;
$\delta \cong (kT_c/Ka)^{1/2}$, paramètre de l'épaisseur de la paroi;
$d$, dimension moyenne d'un domaine.

Cette fois-ci le coefficient $\alpha$ n'est plus constant, il varie avec la configuration en domaines. Si l'on admet la relation (2), il faut en conclure que l'écart à la stœchiométrie, la température de frittage et la teneur en cobalt modifient la structure magnétique, ce qui est vraisemblable. En outre, étant donné la présence de K au dénominateur de la relation (2) dans l'expression de $\delta$, celle-ci présente l'avantage d'expliquer le maximum de $\alpha$, lorsque la teneur en cobalt est voisine de celle qui annule l'énergie magnétocristalline.

(*) Séance du 18 mars 1963.
([1]) F. J. SCHNETTLER et R. R. MONFORTE, *J. Appl. Phys.*, 29, n° 3, 1958, p. 477.
([2]) A. MARAIS, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2303.
([3]) *Physica*, 14, 1948, p. 207.
([4]) C. T. RADO, R. W. WRIGHT et W. H. EMERSON, *Phys. Rev.*, 80, n° 2, 1950, p. 273-280.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, 1, place Aristide-Briand. Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Résonance paramagnétique électronique d'un pyrocarbone.* Note (*) de Mme **Michèle Cerutti**, M. **Jean-Gérard Théobald** et M. **Jean Uebersfeld**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance paramagnétique d'une plaque de pyrocarbone est étudiée à la température ordinaire en fonction de l'angle du champ magnétique continu avec le plan de la plaque. On en déduit les propriétés de la résonance d'un cristallite individuel et l'orientation moyenne des plans des cristallites par rapport au plan de dépôt du pyrocarbone.

1. *Résultats expérimentaux.* — A l'aide d'un spectromètre décrit précédemment ([1]), nous avons observé la résonance électronique d'une plaque de pyrocarbone obtenue par décomposition thermique d'un hydrocarbure sur une paroi de graphite portée à 2100°.

Les courbes de résonance ont été tracées en fonction de l'angle $\alpha$ de la normale N au plan de dépôt avec le champ magnétique. Le facteur de Landé $g$ varie de 2,055 lorsque $\alpha = 0$ à 2,0050 lorsque $\alpha = \pi/2$. La largeur de raie observée dépend de l'angle $\alpha$, elle présente deux minimums lorsque $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ et un maximum très aplati pour une valeur de $\alpha$ voisine de $\pi/4$. Quelques résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

| $\alpha$. | 0. | $\frac{\pi}{12}$. | $\frac{\pi}{6}$. | $\frac{\pi}{4}$. | $\frac{\pi}{3}$. | $\frac{5\pi}{12}$. | $\frac{\pi}{2}$. | Erreur. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $g$............ | 2,055 | 2,050 | 2,040 | 2,027 | 2,016 | 2,007 | 2,005 | ±0,0005 |
| ΔH gauss...... | 4,2 | 8 | 10 | 10 | 10 | 8 | 1,8 | ±0,5 |

2. *Interprétation.* — Les résultats précédents peuvent s'interpréter en utilisant le modèle classique des pyrocarbones [([2]), ([3])] selon lequel le pyrocarbone serait constitué d'un ensemble de cristallites; chaque cristallite contient des plans graphitiques parallèles et sensiblement équidistants. L'angle $\theta$ d'un cristallite avec le plan de la plaque est en moyenne nul, mais la distribution des cristallites dans la plaque est donnée par une fonction de répartition de la forme

$$\frac{dn}{n} = f(\theta)\, d\theta,$$

où $dn$ est le nombre de cristallites faisant un angle compris entre $\theta$ et $\theta + d\theta$ avec le plan de la plaque. La répartition des cristallites est de révolution autour d'un axe perpendiculaire au plan de la plaque.

Si $\alpha'$ est l'angle formé par la normale au plan d'un cristallite avec le champ magnétique on a ([4])

$$g = g_{\perp} + \mathrm{A}\cos^2\alpha',$$

où $g_{\perp}$ et A ($\mathrm{A} = g_{\parallel} - g_{\perp}$) sont des paramètres relatifs à un cristallite. Dans ces conditions, le facteur de Landé moyen de l'ensemble des cristallites

faisant l'angle $\theta$ avec le plan de la plaque est

$$g_\theta = g_\perp + A\cos^2\alpha + \frac{A}{2}(\sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha)\sin^2\theta.$$

Pour évaluer le facteur $\bar{g}$ de l'ensemble de l'échantillon, il faut prendre la moyenne sur l'ensemble des cristallites et écrire

$$(1) \qquad \bar{g} = g_\perp + A\cos^2\alpha + \frac{A}{2}(\sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha)\overline{\sin^2\theta}.$$

La formule (1) permet de déterminer $g_\perp$, A et $\overline{\sin^2\theta}$ à partir des mesures qui donnent $\bar{g}$.

On trouve

$$g_\perp = 2{,}0030, \qquad A = 0{,}051 \qquad \text{et} \qquad \overline{\sin^2\theta} = 0{,}043,$$

soit

$$(\overline{\theta^2})^{\frac{1}{2}} \simeq 12^\circ.$$

La valeur de $g_\perp$ est en excellent accord avec la valeur (2,0027) trouvée pour le graphite monocristallin ([4]). La valeur de l'anisotropie A est supérieure à celle des graphites monocristallins, ce qui confirme les résultats des mesures de susceptibilités magnétiques [([5]), ([6])]. La valeur de $\overline{\sin^2\theta}$ est en accord avec les études aux rayons X ([7]).

Les variations de la largeur de raie peuvent être interprétées de la même manière. Si la variation $\delta(\Delta H)$ de la largeur de raie $\Delta H$ est due à la dispersion des angles $\alpha'$, elle est donnée approximativement par

$$\frac{\delta(\Delta H)}{H} = \frac{1}{g}(\overline{g^2} - \bar{g}^2)^{\frac{1}{2}},$$

où H est la valeur du champ continu appliqué. On trouve, dans ces conditions,

$$\delta(\Delta H) = \frac{H}{g} A \frac{\sin 2\alpha}{\sqrt{2}} (\overline{\sin^2\theta})^{\frac{1}{2}}.$$

Cette relation permet d'expliquer que pour les angles $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$ la largeur de raie mesurée soit voisine de celle du graphite monocristallin et rend compte de la valeur de $\delta(\Delta H)$ observée pour $\alpha = \pi/4$

$$\delta(\Delta H) = \frac{H}{g} A \frac{(\overline{\sin^2\theta})^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2}} \simeq 9 \text{ gauss}.$$

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) J.-G. Théobald et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3030.
([2]) A. R. G. Bronn et W. Watt, *Ind. Carbon and Graphite Papers*, Conf., London, 1957, p. 86.
([3]) O. J. Guentert, *J. Chem. Phys.*, 17, 1962, p. 884.
([4]) G. Wagoner, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 647.
([5]) A. Pacault et E. Poquet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2106.
([6]) D. B. Fischbach, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1613.
([7]) E. Poquet, L. Espagno, R. Gay et H. Gasparoux, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2594.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Besançon.*)

RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE. — *Résonance magnétique de la pyrrhotine* $Fe_7S_8$. Note (*) de M. **Michel Minier** et Mme **Jeanne Soutif-Guicherd**, transmise par M. Louis Néel.

Étude par résonance magnétique d'un cristal naturel de pyrrhotine. Variation du champ de résonance avec l'orientation.

L'étude aux rayons X ([1]) a permis d'établir que la pyrrhotine avait une structure orthohexagonale légèrement monoclinique ($\beta = 89^o\,55'$). A la température ordinaire, l'axe *c* [001] est de très difficile aimantation et le plan (001) est de facile aimantation. Dans ce plan, la direction [100] est de facile aimantation ([2]).

Les cristaux naturels sont constitués de macles, feuillets parallèles au plan (001) d'environ 3 μ d'épaisseur. Les différentes macles ont en commun l'axe [001] et orientent leur axe [100] suivant trois directions à 60°; les proportions des trois phases varient d'un échantillon à l'autre. Le comportement ferrimagnétique de $Fe_7S_8$ provient de la position ordonnée des lacunes dans les plans successifs (001) ([3]).

Notre étude a été faite sur de la pyrrhotine de Bodenmais à la température ambiante; l'échantillon était taillé en forme de disque plat parallèle au plan (001), de 2,5 mm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur. Il était placé au centre d'une cavité rectangulaire 3 cm fonctionnant en T. E. 102.

Les mesures sont imprécises car les raies sont très larges et la détermination du zéro délicate; la forme de la raie, et surtout la valeur du champ de résonance ne sont pas les mêmes suivant que les expériences sont menées à champ croissant ou décroissant. Les valeurs données par la suite correspondent à des mesures en champ croissant.

Deux séries de mesures ont été effectuées, dans lesquelles le champ magnétique statique $H_0$ reste toujours perpendiculaire au champ radiofréquence $H_1$. La fréquence était de 9 200 Mc/s.

1° Le champ statique et le champ radiofréquence tournent dans le plan (001); suivant les orientations nous avons pu observer une ou deux raies très larges (*fig.* 1).

— Une première raie existe toujours. Elle est située à 1400 gauss et sa largeur est de 700 gauss (courbe 1). Sa largeur et sa position varient peu lors de la rotation de 180°, sauf lorsque apparaît la seconde raie qui semble la recouvrir partiellement. Cette raie correspond à $g_1 \perp = 4{,}7$.

— La seconde raie n'est visible que lorsque le champ $H_0$ est situé dans une zone de quelques degrés autour des directions de facile aimantation, c'est-à-dire tous les 60° (courbe 2). Elle est située à 6 300 gauss et sa largeur est d'environ 3 000 gauss. Son intensité est maximale lorsqu'on se trouve dans la direction de la phase la plus abondante. Ni sa position, ni sa largeur ne varient et elle correspond à $g_2 \perp = 1$.

2° Dans une deuxième série d'expériences, nous avons maintenu le champ radio-fréquence dans le plan (001), et nous avons fait tourner l'échantillon de manière à amener l'axe $\vec{c}$ suivant $H_0$. Désignons par $\alpha$ l'angle entre $\vec{c}$ et $H_0$. Lorsque $\alpha$ décroît de 90 à 0°, nous constatons que

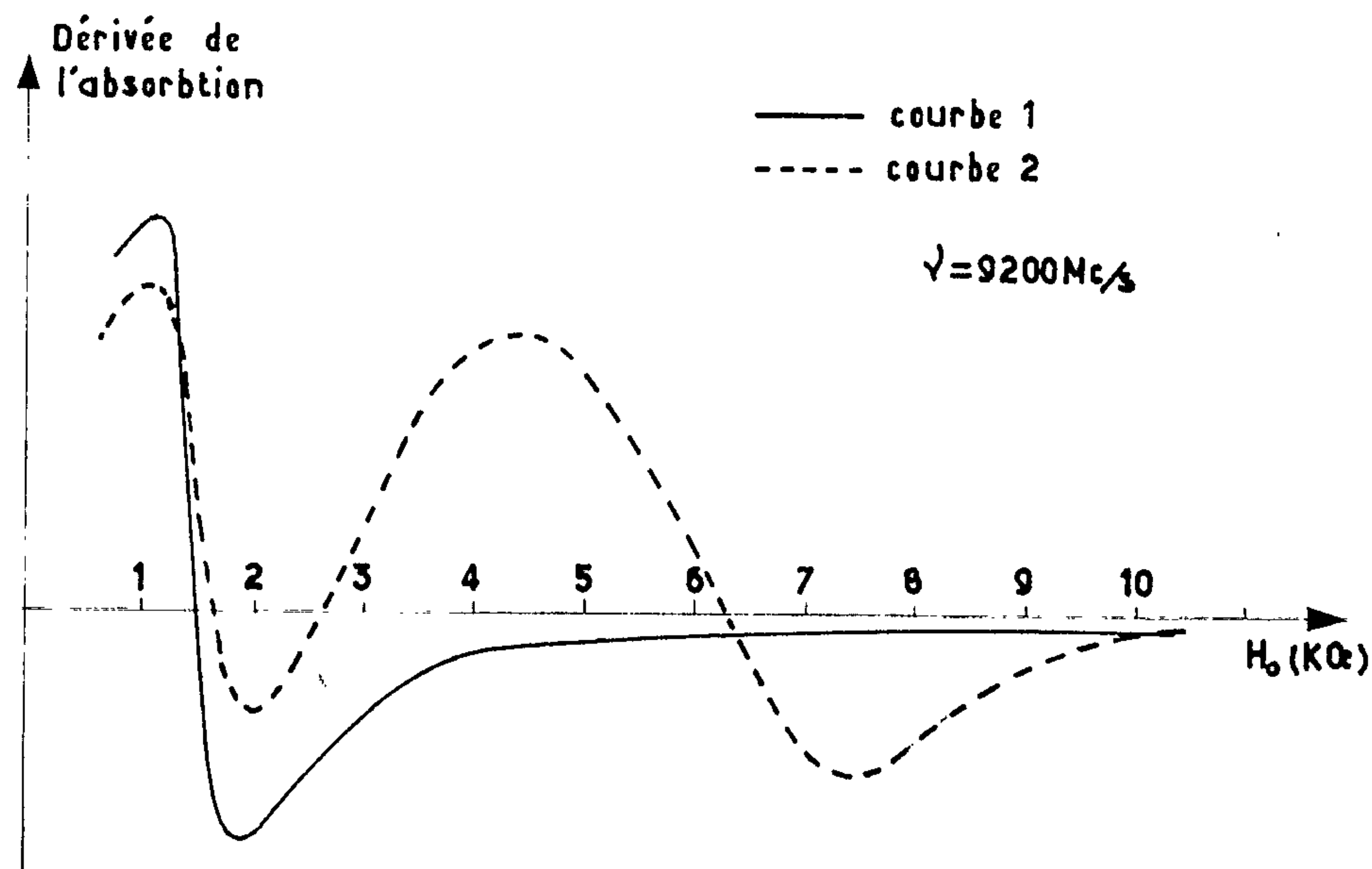



Fig. 1. — Les deux raies de résonance de $Fe_7S_8$.

la première raie apparaît dans des champs de plus en plus élevés. Pour $\alpha = 0$, le champ vaut 8 300 gauss et la largeur 1400 gauss, ce qui correspond à $g_1 // = 0,8$. Pour un angle $\alpha$ quelconque, la valeur de $g$ suit, aux erreurs d'expérience près, la loi

$$g^2 = g^2 // \cos^2\alpha + g^2 \perp \sin^2\alpha.$$

L'intensité de la raie passe par un minimum pour $\alpha = 20°$ (*fig.* 2).

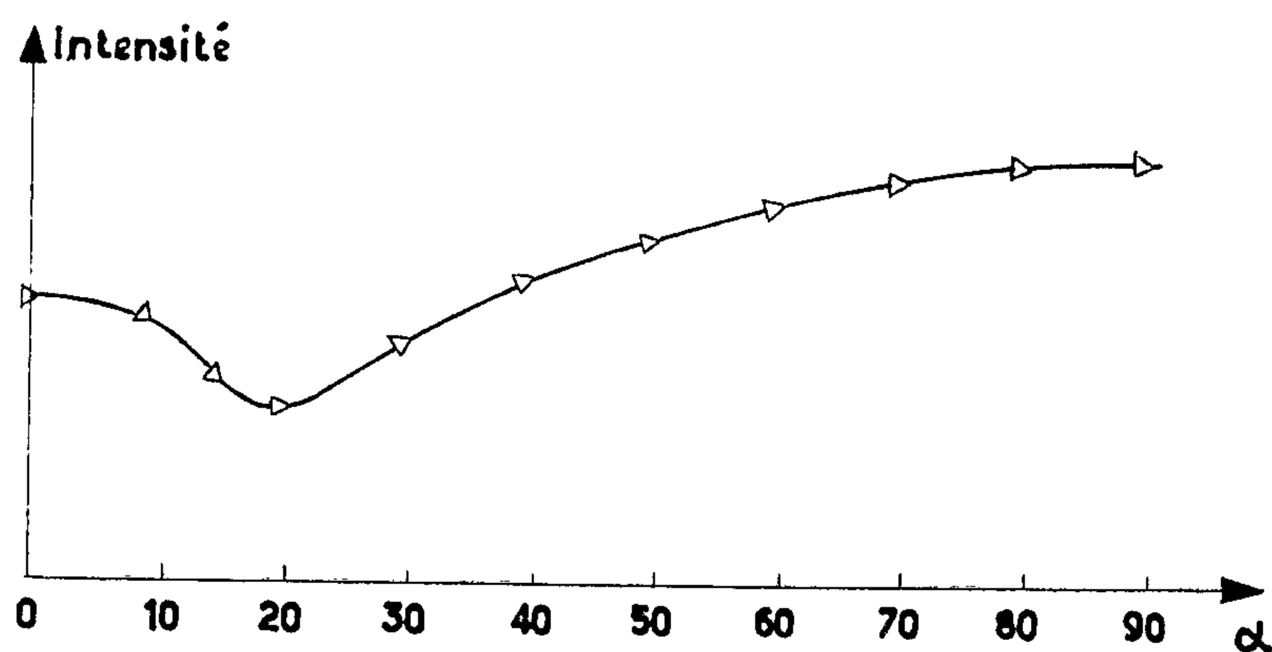



Fig. 2. — Intensité de la première raie en fonction de $\alpha$.

Jusqu'à la valeur $\alpha = 40^o$, l'évolution de la seconde raie est analogue à la précédente, mais elle apparaît ensuite dans des champs qui ne sont pas accessibles à notre électroaimant.

Des mesures effectuées sur d'autres échantillons ont montré que les raies sont semblables mais qu'il y a de très grandes différences d'intensité même entre échantillons taillés à partir d'un même monocristal. Nous avons, d'autre part, constaté un élargissement des raies au cours du vieillissement, ce qui nous conduit à penser que les effets de surface sont importants.

L'existence de deux raies a déjà été mentionnée, en résonance ferromagnétique par Kip et Arnold (4) dans un monocristal de fer et par Bickford (5) dans la magnétite. Kip et Arnold attribuaient la première raie, qui était large et apparaissait en champs faibles, à un défaut de saturation de l'aimantation. Les expériences de Bickford et les nôtres semblent mettre en défaut cette interprétation. La première raie que nous avons observée est toujours très intense, elle apparaît dans un champ où l'aimantation est pratiquement saturée, et son aspect ne varie pas suivant qu'on se trouve ou non dans une direction de facile aimantation.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.
(2) P. Weiss, *J. Phys. Rad.*, 4, 1905, p. 469-829.
(3) L. Neel, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 58.
(4) Kip et Arnold, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1556.
(5) Bickford, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 449.
(6) G. Scott et J. Meyer, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 1269.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal* et *Laboratoire de Physique générale, Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Mise en évidence dans une décharge reflex à cathodes froides d'une instabilité du type « deux faisceaux ».* Note (*) de M. SAMUEL BLIMAN, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une décharge reflex à cathodes froides on a trouvé un domaine de fonctionnement dans lequel elle se comporte comme un système à deux faisceaux d'électrons. Une instabilité se produit, qui semble correspondre à celle prévue par M. N. Rosenbluth.

Plusieurs auteurs ont montré théoriquement — Dawson [1], Rosenbluth [2] — que l'interaction de deux faiceaux d'électrons de même axe et de vitesse $v$ circulant en sens contraire donne lieu à une instabilité caractérisée par des oscillations de fréquence proportionnelle à $v$.

Durant des expériences effectuées sur une décharge reflex comportant deux cathodes froides identiques (et dans laquelle on peut considérer qu'il existe deux faisceaux d'électrons de même intensité et de même vitesse circulant en sens inverse), nous avons mis en évidence une instabilité qui donne naissance à une émission H. F. L'équation de dispersion paraît être du même type que celles développées en [1] et [2] ce qui permet d'attribuer l'origine de cette instabilité à l'interaction entre les électrons de deux faisceaux.

1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — La chambre d'interaction est l'espace intercathodique de longueur L (*fig.* 1). Le diamètre des faisceaux est défini par les trous des anodes. La distance entre cathodes froides sera successivement $L_1 = 14,5$ cm et $L_2 = 10,5$ cm. Les gaz utilisés sont

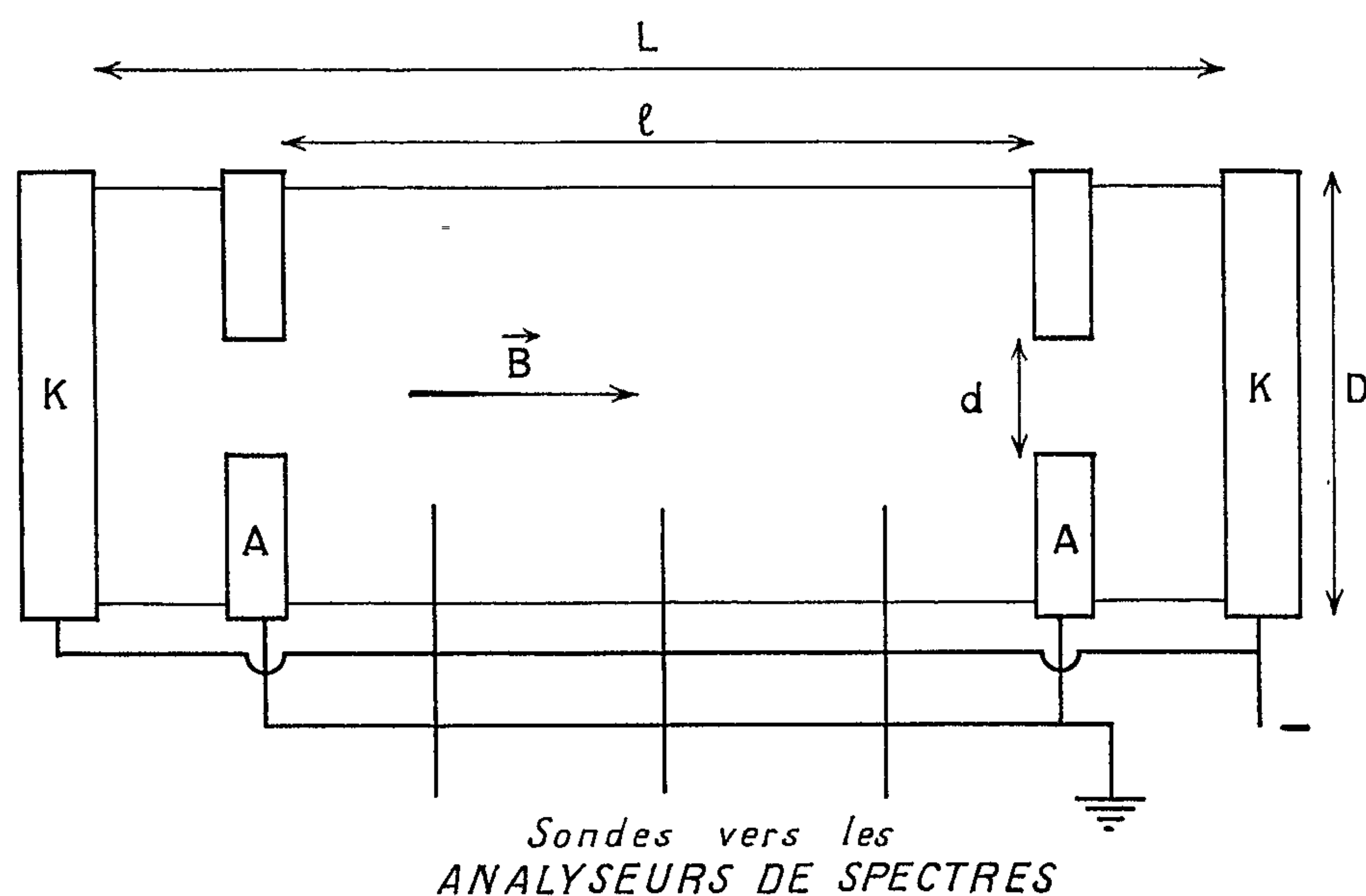


Fig. 1.

l'hydrogène et l'hélium. La pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre $10^{-2}$ et $5.10^{-2}$ mm de mercure, suivant les séries de mesure. Le domaine de fonctionnement est caractérisé par des valeurs du champ magnétique faibles (inférieures à 500 Oe) et des tensions élevées (850 à 1 800 V). Le courant global n'excède jamais 150 mA. Le champ magnétique, variable de 50 à 500 Oe, est parallèle à l'axe de la décharge. Dans cette zone, le plasma est lumineux et limité par deux ménisques qui s'appuient sur les anodes sans toucher les cathodes.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — A. *Zone de travail.* — Dans toute la zone de fonctionnement de la décharge correspondant aux domaines

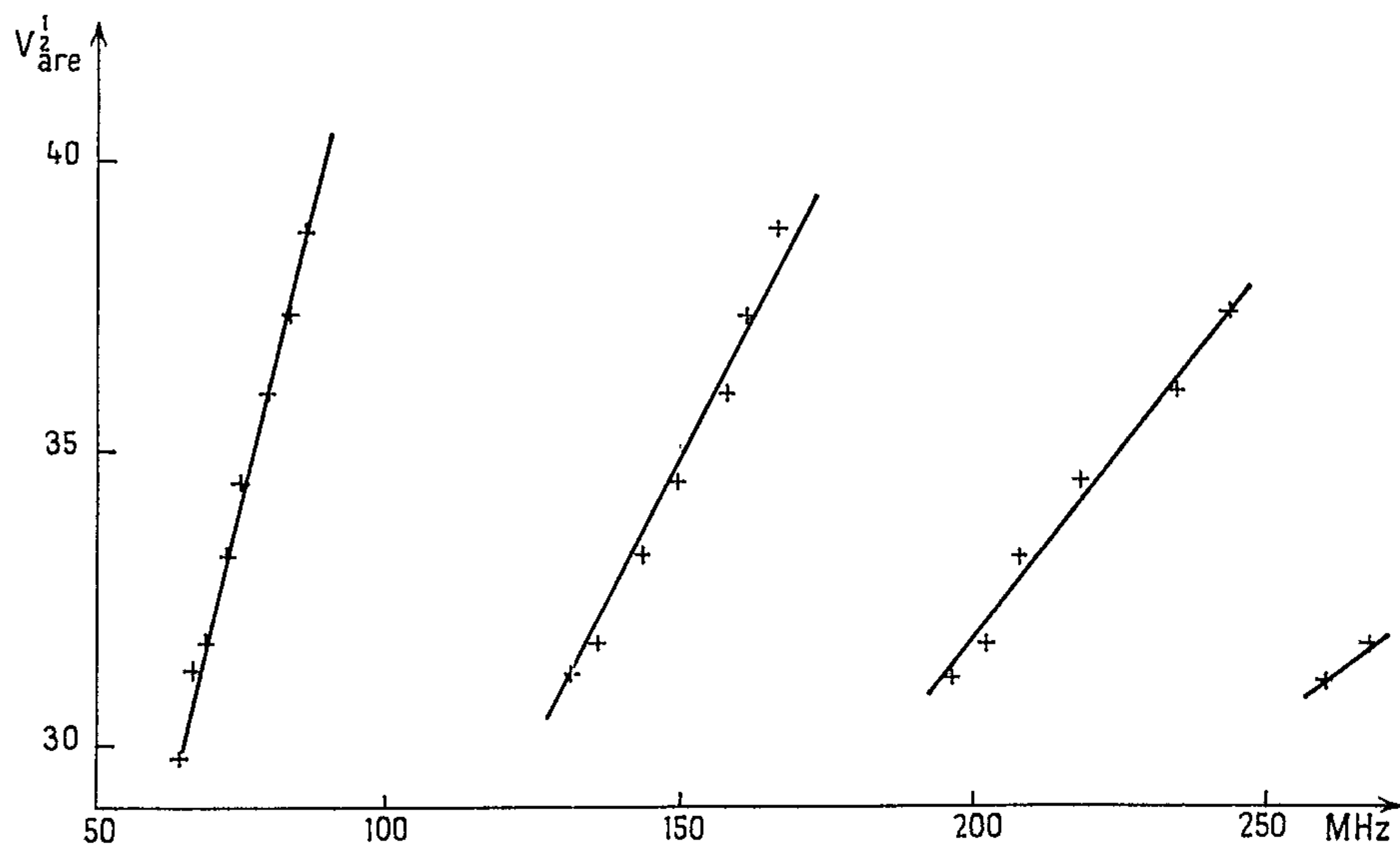



Fig. 2.

de tension et de champ magnétique défini au paragraphe 1 des signaux H. F. de fréquence pratiquement pure sont émis.

*a.* Pour une pression donnée et un champ magnétique donné la zone étudiée est limitée, du côté des faibles tensions, par un domaine de fonctionnement où le courant semble trop faible pour provoquer une émission H. F. détectable et du côté des fortes tensions par un domaine caractérisé par l'élargissement des raies émises et leur disparition dans un bruit de fond à large bande.

*b.* Pour une tension d'arc constante, la zone étudiée est limitée, du côté des faibles champs magnétiques, par un domaine de fonctionnement où le courant semble trop faible pour provoquer une émission H. F. détectable. Du côté des forts champs magnétiques, il n'existe plus de fonctionnement stable de la décharge pour ces tensions, et le régime change brusquement lorsque le plasma atteint les cathodes; on obtient alors le régime habituel de la décharge reflex avec des tensions beaucoup plus basses pour le même courant.

*c.* A l'intérieur de la zone étudiée, la fréquence du rayonnement varie comme la racine carrée de la tension d'arc $V_{arc}$, c'est-à-dire proportionnellement à la vitesse des électrons. On peut donc écrire :

$$\omega = K v; \tag{1}$$

K, nombre d'ondes; $\omega = 2\pi f$; $f$, fréquence mesurée. Outre le signal fondamental, apparaissent des harmoniques 2, 3 et 4 (*fig.* 2). Ainsi pour $V_{arc} = 1\,000$ V, on obtient

$$f_1 = 68{,}5\ \text{MHz}, \quad f_2 = 136\ \text{MHz}, \quad f_3 = 203\ \text{MHz}, \quad f_4 = 268\ \text{MHz};$$

on a donc de façon satisfaisante

$$f_n = n f_1.$$

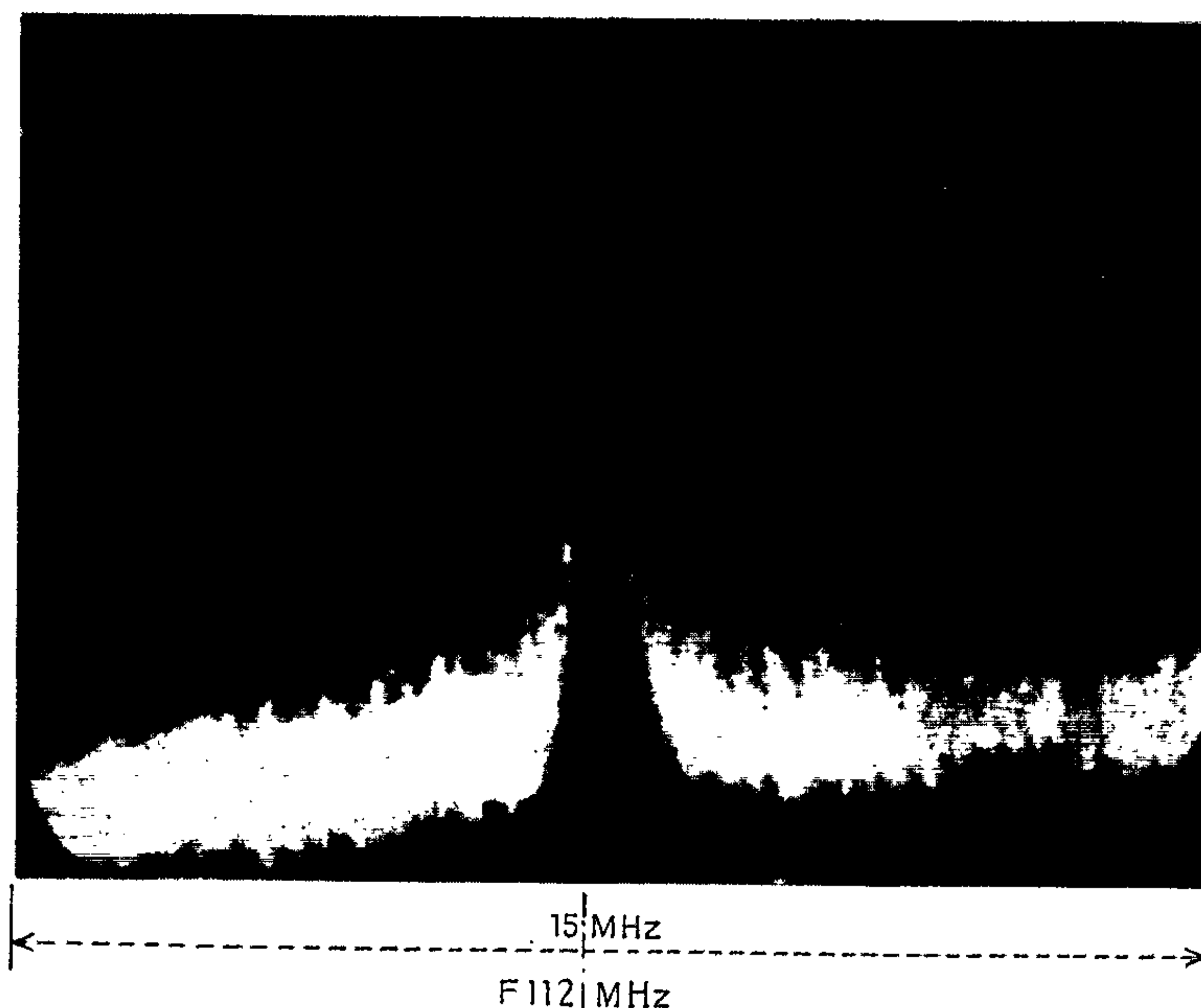



Fig. 3.

La variation de B à l'intérieur de la zone étudiée n'entraîne qu'une très légère variation de fréquence. Par exemple, pour $V_{arc} = 1\,400$ V, la fréquence mesurée débute à 108 MHz, monte à 109 MHz, puis revient à 108 MHz, B continuant à augmenter. A potentiel constant, il existe une valeur de champ magnétique située approximativement au milieu de la zone et donnant aux raies une résolution maximale avec un rapport signal/bruit pouvant atteindre 5 et plus (*fig.* 3).

Dans le domaine exploré, l'égalité (1) est constamment vérifiée et la longueur d'onde du fondamental est approximativement deux fois la distance L entre cathodes

$$\frac{\lambda}{2} \simeq L. \tag{2}$$

B. *Influence de la longueur.* — Toutes les conditions physiques étant conservées identiques, on fait varier la longueur L de $L_1 = 14{,}5$ cm à $L_2 = 10{,}5$ cm. On remarque que les fréquences observées dépendent toujours linéairement de la racine carrée de $V_{arc}$. Ici encore l'expression (2) est vérifiée.

3. Conclusion. — Quoique le champ magnétique ne semble jouer dans notre expérience de rôle important qu'en modifiant les conditions de la décharge, le nombre de points expérimentaux est encore trop petit pour que nous puissions assurer que l'interaction à l'origine des émissions observées est celle que décrit Rosenbluth. Il nous semble néanmoins certain que les faisceaux d'électrons issus des cathodes jouent un rôle essentiel dans le phénomène.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. Dawson, *Conférence de Salzbourg*, septembre 1961, CN 10-163.

(2) M. N. Rosenbluth, École de Physique des Plasmas, Varenne, juillet 1962.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Réaction magnétique d'induit dans les machines à aimants permanents.* Note (*) de MM. **Émile Pillet** et **Martial Sylvestre-Baron**, transmise par M. Louis Néel.

La réactance transversale d'une machine à aimants permanents est plus grande que sa réactance longitudinale. Il en résulte des conséquences très inattendues qui présentent un intérêt certain pour les alternateurs. Un phénomène analogue se produit dans les dynamos.

Les aimants ont une perméabilité magnétique faible voisine de celle de l'air ($1 < \mu/\mu_0 < 20$). Il s'ensuit que la présence des aimants dans le circuit longitudinal d'une machine augmente fortement la réluctance de ce circuit; alors que les pièces polaires en acier doux ou en tôles au silicium ne modifient en rien la réluctance transversale par rapport à une machine classique. Cette conclusion nous conduit aux faits suivants confirmés par l'expérience :

*Machine à courant continu.* — Dans une machine classique l'axe longitudinal étant le plus perméable, une rotation des balais entraîne une rotation plus grande du flux d'induit. C'est le contraire qui se produit dans une machine à aimants permanents; il en est de même pour la réaction magnétique dite « directe ».

Nous avons montré [1] que la commutation entraîne un décalage fictif des balais; dans les machines à aimants permanents il en résulte une réaction directe magnétisante.

L'inductance mutuelle entre l'induit et l'inducteur reste négligeable pour de faibles décalages. Il en résulte une impossibilité pratique d'utiliser la méthode dite de Vérin pour caler correctement les balais sur les lignes neutres.

*Machines à courant alternatif.* — Les essais ont porté sur deux machines de puissances très différentes (1 et 20,5 kVA). Lors de débits inductifs, les machines sont soumises à un flux longitudinal d'induit très important agissant directement sur les aimants. Afin de stabiliser les machines, c'est-à-dire pour qu'après chaque fonctionnement nous retrouvions toujours la même tension à vide, il est bon de faire subir aux aimants une démagnétisation partielle amenant le point de fonctionnement à rester sur une même droite de recul.

Ces machines stabilisées peuvent alors être considérées comme étant des machines linéaires hypersaturées. La réactance de Behn-Eschenburg peut être déterminée indifféremment par un essai purement inductif (méthode américaine) ou par un essai en court-circuit à la condition de prendre pour force électromotrice à vide correspondante, la tension après coupure du court-circuit. Cet essai est valable puisque la pente des différents cycles de recul varie très peu.

Malheureusement le diagramme de Behn-Eschenburg appliqué à ces machines débitant sur un récepteur à facteur de puissance voisin de l'unité, donne des chutes de tension trop importantes et il est strictement incapable d'expliquer le fait expérimental qu'à facteur de puissance unité, la tension augmente légèrement avec la charge. L'expérience montre en effet que

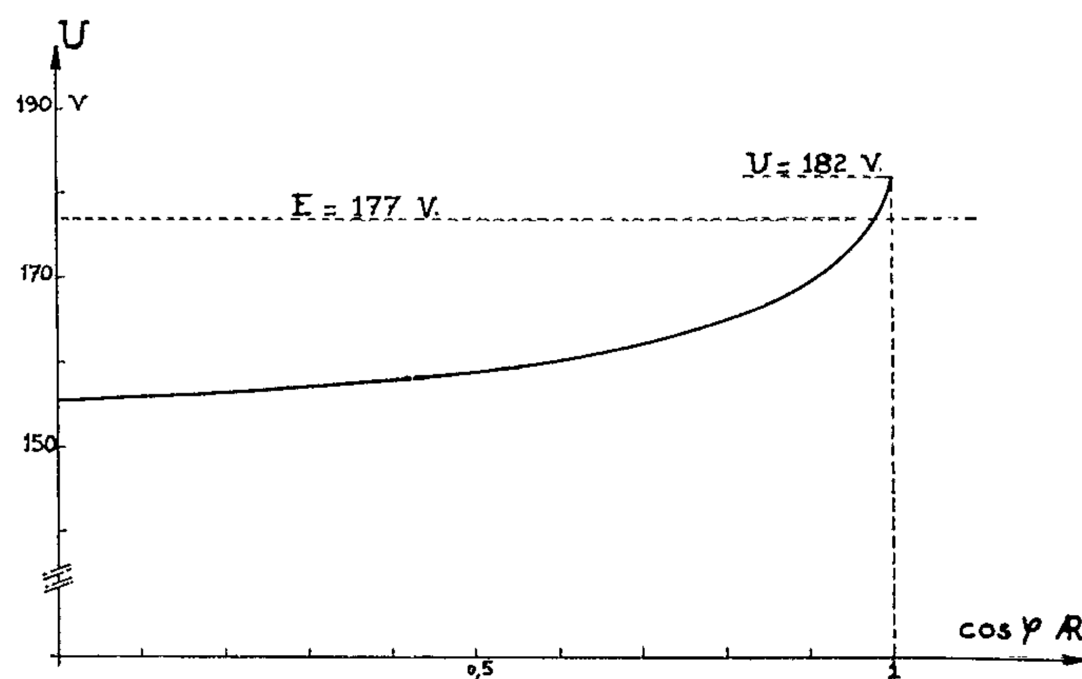



Fig. 1.

la tension en charge peut, à partir d'un certain facteur de puissance, être supérieure à la tension à vide, expérience réalisée sur la machine de 20,5 kVA débitant son courant nominal (*fig.* 1).

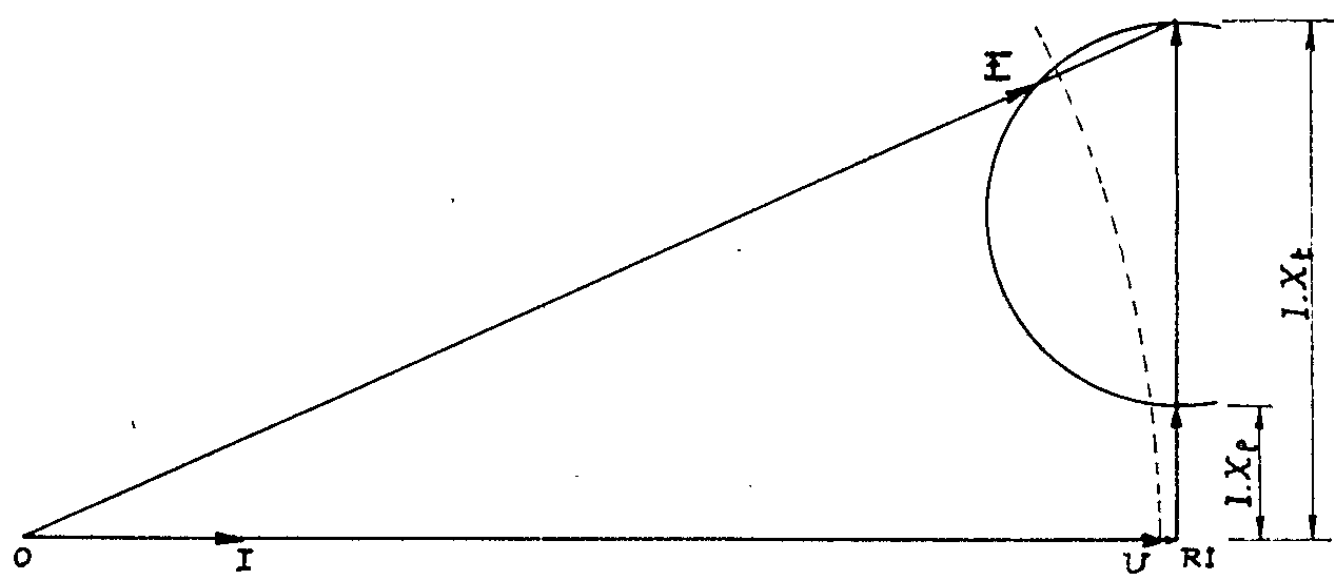



Fig. 2.

Seul le diagramme de Blondel, particulier aux machines linéaires et faisant apparaître la notion de cercle de saillance, peut justifier ces résultats. La figure 2 correspondant à l'état de pleine charge de la machine précédente, montre aisément qu'on peut avoir, pour $\cos \varphi = 1$, une tension en charge supérieure à E.

Bien entendu l'application de ce diagramme de Blondel implique la connaissance de la réactance longitudinale (réactance de Behn-Eschenburg) déjà connue, mais aussi de la réactance transversale. Cette dernière peut être déterminée par la mesure de l'angle de décalage interne (méthode de

Blondel) ou par la méthode dite de glissement (ou de Haga), la machine ayant été désaimantée. Enfin cette réactance transversale peut être obtenue par extrapolation du cercle de saillance. Ce dernier est déterminé par quelques points d'autoamorçage, un circuit R. C. en parallèle ainsi que par le point A représentant l'admittance longitudinale de la machine (*fig.* 3).

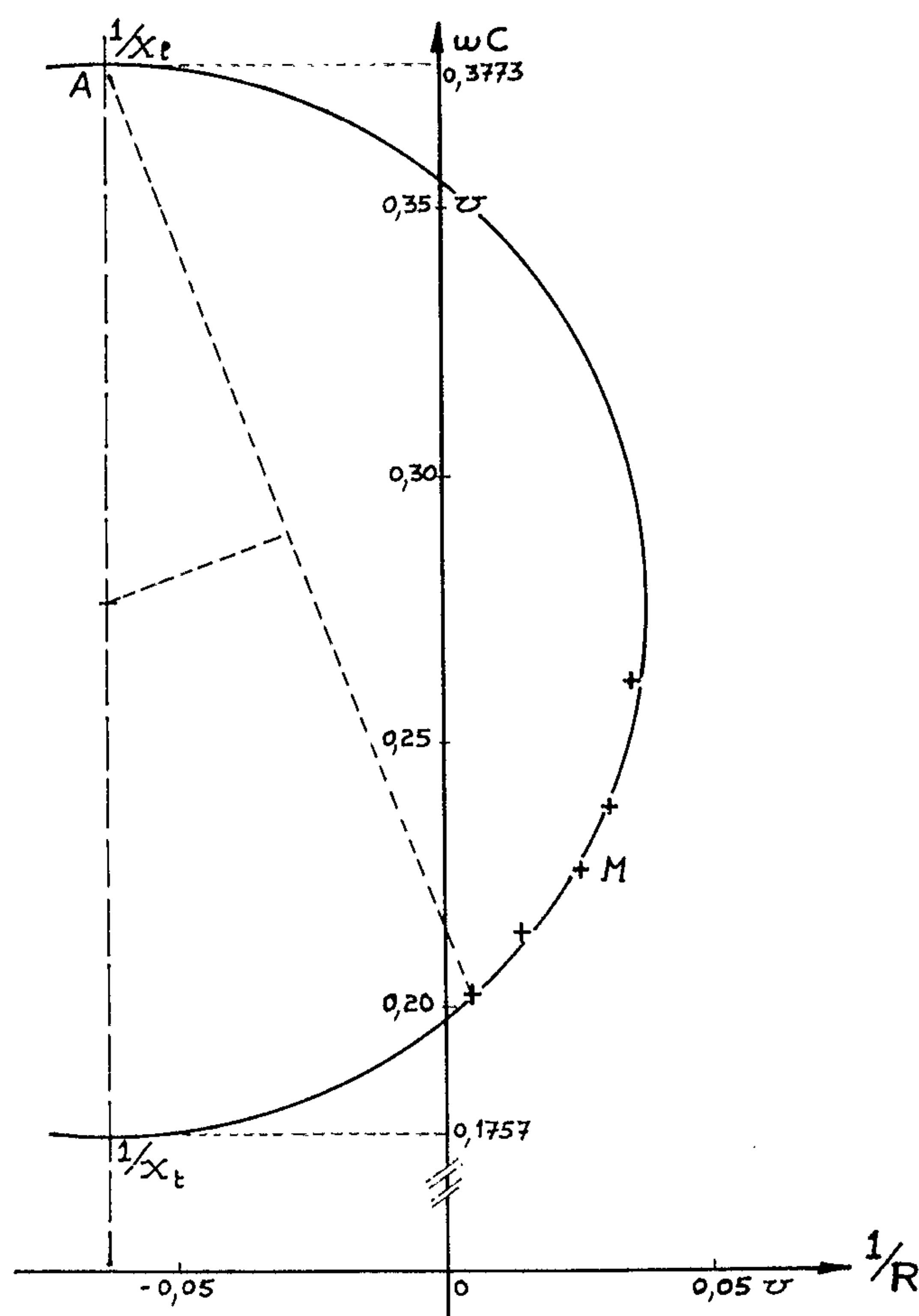



Fig. 3.

On sait en outre, que l'abscisse de ce point, égale à celle du centre est donnée par la relation

$$x_c = \frac{-R_1}{R_1^2 + X_l X_t},$$

où $R_1$ est la résistance de l'induit, $X_l$ et $X_t$ sont les réactances longitudinales et transversales de la machine.

La figure 3 montre que l'extrapolation du cercle est très précise puisque le point A et les cinq points M expérimentaux d'autoamorçage, sont sensiblement de part et d'autre du centre de ce cercle, contrairement à ce qui se produit pour les machines traditionnelles.

Ainsi en jouant sur les deux réluctances d'une machine synchrone à aimants permanents, il est possible d'obtenir un générateur à tension constante pour un facteur de puissance donné voisin de l'unité. Il semble qu'il soit plus aisé d'agir sur la réluctance longitudinale en modifiant par exemple la longueur des aimants et surtout en employant des aimants à grand champs coercitif. Cette conclusion va rejoindre celle exposée récemment dans un article allemand (2) mais obtenue par une voie purement expérimentale.

Ainsi réalisé, le diagramme de Blondel se vérifie très bien par l'expérience. Ses éléments sont, par contre, plus délicats à obtenir que ceux de Behn-Eschenburg. Par sa simplicité, ce dernier diagramme sera souvent suffisant pour un avant-projet quoiqu'il entraîne un surdimensionnement des aimants.

(*) Séance du 18 mars 1963.
(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4442.
(2) *E. T. Z.*, (A), 83, 1962, p. 517.

(*Laboratoire d'Électrotechnique de l'Institut Polytechnique de Grenoble.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Diagramme des constantes d'écran magnétique associées à la liaison* C—C *aliphatique.* Note (*) de MM. **Jean-René Didry** et **Jean Guy**, présentée par M. Paul Pascal.

Les relations théoriques précédemment établies pour le calcul des constantes d'écran magnétiques $\bar{\sigma}$ intervenant au cours de l'interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire nous ont permis d'effectuer le tracé des lignes d'isoécran associées aux liaisons C—C de type $\sigma$ des hydrocarbures aliphatiques. Le diagramme obtenu, relativement complexe, confirme l'impossibilité pratique d'utilisation des formules asymptotiques pour effectuer des prévisions dans ce domaine à partir de la seule valeur de l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$ de la liaison.

Au cours d'une Note précédente [1] relative à la molécule d'hydrogène, nous avons souligné l'existence d'écarts importants entre la constante exacte d'écran magnétique $\bar{\sigma}$ et la constante approchée $\bar{\sigma}'$ déduite de relations asymptotiques fort couramment employées actuellement pour des tentatives d'interprétations spectrales. Ce premier travail a été ultérieurement complété par une comparaison graphique [2] des lignes d'isoécran obtenues pour $\bar{\sigma}$ et $\bar{\sigma}'$, à partir d'une fonction propre assez simple et particulièrement adaptée du point de vue numérique aux équations traitées. Toutefois, la forme même de cette fonction propre non perturbée, soit

$$\Phi_0 = N\sqrt{e^{-2\alpha r_1} + e^{-2\alpha r_2}}, \qquad (1)$$

ne constitue certainement pas un point de départ excellent, malgré l'ajustement préalable du paramètre à 1,13; l'intérêt d'une telle forme fonctionnelle provient essentiellement de la possibilité de terminer les intégrations nécessaires par voie purement analytique, par suite de l'absence d'intégrales à trois centres.

Il nous a donc paru nécessaire d'adapter les méthodes pratiques de calcul à des fonctions propres quelconques, même éventuellement connues sous forme exclusivement numérique. Cette opération est effectivement possible, après réduction des intégrales triples à des intégrales de surface, suivant une méthode déjà indiquée pour l'obtention de la constante d'écran de la molécule de méthane au niveau des protons [3]. Tous les intégrants deviennent alors des produits de deux facteurs : *a.* un facteur de nature purement géométrique ne dépendant que de la position du point M où est effectuée la détermination de $\bar{\sigma}$; *b.* un facteur lié à $\Phi_0^2$ et indépendant de la position de M. Une fois choisis les pas d'intégration (coordonnées polaires planes ayant pour origine le centre de gravité électronique), soit ici

$$\Delta r = 0{,}25\,a_0 \quad \text{pour } 0 < r < 2a_0, \qquad \Delta r = 0{,}5\,a_0 \quad \text{pour } 2a_0 < r < 4a_0,$$
$$\Delta r = a_0 \quad \text{pour } 4a_0 < r \quad \text{et} \quad \Delta\theta = 20°,$$

nous avons d'une part constitué des grilles (une par point M) donnant tous les facteurs géométriques (*a*) aux nœuds du réseau envisagé, et d'autre part, déterminé également les facteurs (*b*) pour les liaisons H—H et C—C en ces mêmes points. Après multiplication des deux facteurs, l'intégration numérique (effectuée à l'aide des règles de Boole et de Simpson) nous a ensuite permis d'atteindre les valeurs numériques suivantes de $\bar{\sigma}$ :

1. *Pour la molécule d'hydrogène*, avec

$$\Phi_0 = \mathrm{N}\,(e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2}), \qquad \text{où} \quad \alpha = 1,193.$$

*Valeurs de* $\bar{\sigma}$ *pour* $H_2$, *en* $10^{-6}$.

| θ(°). r... | 0. | 1. | 2. | 3. | 4. | 6. | 8. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0...... | 33,4 | 17,4 | 3,24 | 0,500 | 0,046 | —0,060 | —0,011 |
| 30...... | 33,4 | 15,8 | 2,55 | 0,276 | —0,024 | —0,020 | —0,006 |
| 50...... | 33,4 | 14.5 | 2,49 | 0,347 | 0,043 | —0,002 | —0,0002 |
| 70...... | 33,4 | 13,9 | 2,57 | 0,428 | 0,085 | 0,011 | 0,004 |
| 90...... | 33,4 | 13,6 | 2,43 | 0,387 | 0,082 | 0,013 | 0,007 |

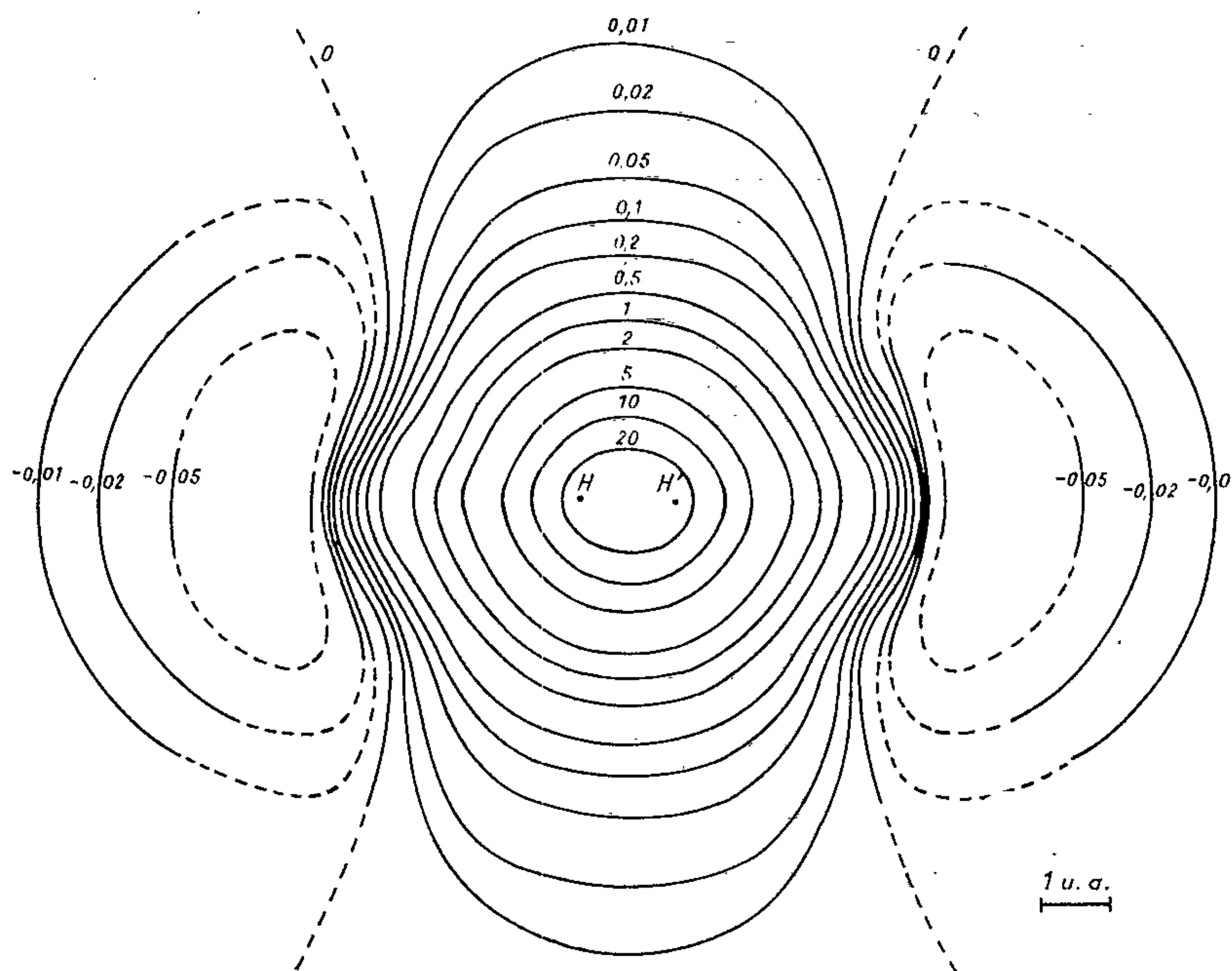



Fig. 1.

2. *Pour la liaison* C—C′ *des carbures saturés*, avec

$$\Phi_0 = \mathrm{N}\left[\left(\frac{\alpha^5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r\,e^{-\alpha r} + (3\beta^5)^{\frac{1}{2}} z\,e^{-\beta r} + \left(\frac{\alpha^5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r'\,e^{-\alpha r'} - (3\beta^5)^{\frac{1}{2}} z'\,e^{-\beta r'}\right],$$

où

$$\alpha = 2,98 \qquad \text{et} \qquad \beta = 1,62.$$

*Valeurs de $\bar{\sigma}$ pour C—C tétraédrique, en $10^{-6}$.*

| $\theta$ (°). $r$......... | 0. | 1. | 2. | 3. | 4. | 6. | 8. | 16. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0........... | 15,6 | 22,7 | 4,62 | 2,04 | 0,622 | 0,026 | 0,005 | —0,0008 |
| 30........... | 15,6 | 18,2 | 2,35 | 0,82 | 0,056 | —0,016 | —0,005 | – |
| 50........... | 15,6 | 13,1 | 1,36 | 0,39 | 0,122 | 0,006 | 0,0005 | – |
| 70........... | 15,6 | 11,7 | 1,13 | 0,093 | 0,007 | 0,011 | 0,0024 | – |
| 90........... | 15,6 | 11,1 | 0,70 | —0,077 | —0,025 | —0,0007 | 0,0016 | – |

L'ensemble des résultats des deux tableaux précédents, après des interpolations convenables, permet de tracer les diagrammes d'isoécran reproduits sur la figure 1 (molécule $H_2$) et sur la figure 2 (liaison C—C).

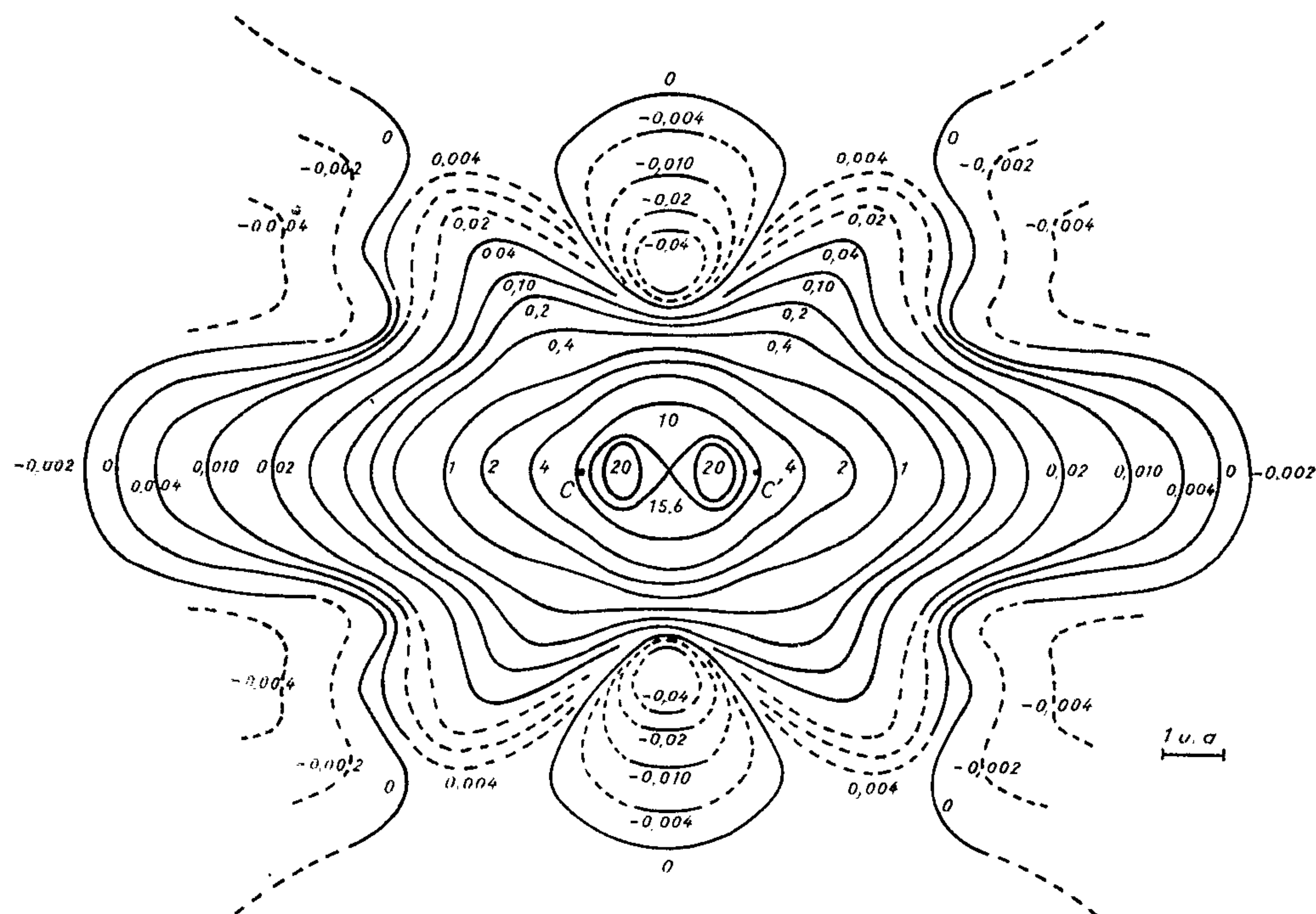



Fig. 2.

On notera la très grande analogie existant entre la figure 1 et le diagramme déjà publié ([2]) pour

$$\Phi_0 = N\sqrt{e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2}},$$

ce qui est d'ailleurs une confirmation indirecte de la validité du calcul par voie numérique. Quant à la figure 2, l'allure globale des diverses lignes tracées d'une remarquable régularité montre sans ambiguïté l'impossibilité absolue de se servir de la relation usuelle ([4])

$$(2) \qquad \bar{\sigma} \simeq \frac{\Delta\chi}{3r_3}(1 - 3\cos^2\gamma)$$

(où $\Delta\chi$ est l'anisotropie magnétique de la liaison et $\gamma$ l'angle du rayon-vecteur $r$ et de l'axe de la liaison) pour effectuer une prévision quelconque concernant la constante d'écran $\bar{\sigma}$.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) J. R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 422.

(2) J. R. Didry, F. Cabaret et J. Guy, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 65.

(3) F. Cabaret, J. R. Didry et J. Guy, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2902.

(4) *Cf.*, par exemple, J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High-resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 178.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Fluorescence de monocristaux de pérovskite* $AlLaO_3$ *dopés au chrome.* Note (*) de Mme **Lucienne Couture**, Mlle **Françoise Brunetière**, MM. **Francis Forrat** et **Pierre Trévoux**, transmise par M. Louis Néel.

Nous donnons et discutons les spectres de fluorescence de l'ion $Cr^{3+}$ dans $AlLaO_3$ (PAL/Cr).

Les monocristaux de PAL/Cr, compensés par des protons ou par diffusion de CO, présentent sous éclairement entre 0,3 et 0,6 μ une fluorescence intense dans le rouge lointain, composée d'une raie fine à 7 337 Å à 4°K et d'une raie plus large centrée sur 7 476 Å [1]. Nous en donnons les spectres à différentes températures (*fig.* 1 et 2) et pour différentes concentrations C en ions $Cr^{3+}$ (*fig.* 3).

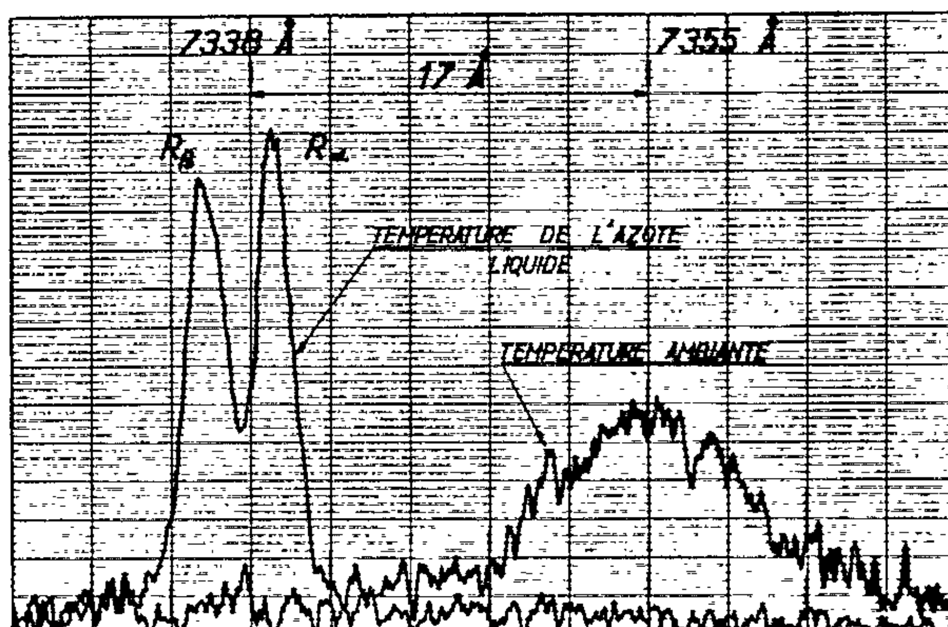



Fig. 1.

Ces spectres ont été obtenus en éclairant le cristal, placé à l'un des foyers d'un miroir elliptique, avec une lampe pulsée Philips SPP 800, à travers un filtre Schott BG 18 de bande passante comprise entre 0,37 et 0,58 μ. La fluorescence est observée avec un spectromètre Perkin-Elmer 12 G, équipé d'un réseau de 1 800 traits/mm. Les mesures à 4°K ont été faites avec un spectrographe de 10 m de distance focale, équipé d'un réseau de 180 traits/mm (6e ordre). Pour la mesure des durées de vie, on éclaire le cristal avec une lampe à décharge General Electric type FT 91 (durée de l'éclair : 200 μs) et l'on observe la décroissance de l'intensité de fluorescence sur un oscillogramme.

*Résultats expérimentaux.* — Le rapport de l'intensité de la raie de fluorescence à 7 476 Å à celle de la raie à 7 337 Å croît avec la concentration C (*fig.* 3). La transition à 7476 Å a, d'autre part, une durée de vie de quelques millisecondes (*fig.* 4 *b*). Nous l'attribuons aux paires d'ions

chrome. Il n'en est pas de même de la raie R à 7 337 Å. La durée de vie $\tau$ du niveau correspondant est de 25 ms à la température ambiante pour une concentration C = 0,1 %. La figure 4 *a* en donne la valeur en fonction de la concentration à température ordinaire ainsi qu'une valeur à 77°K pour C = 0,5 %.

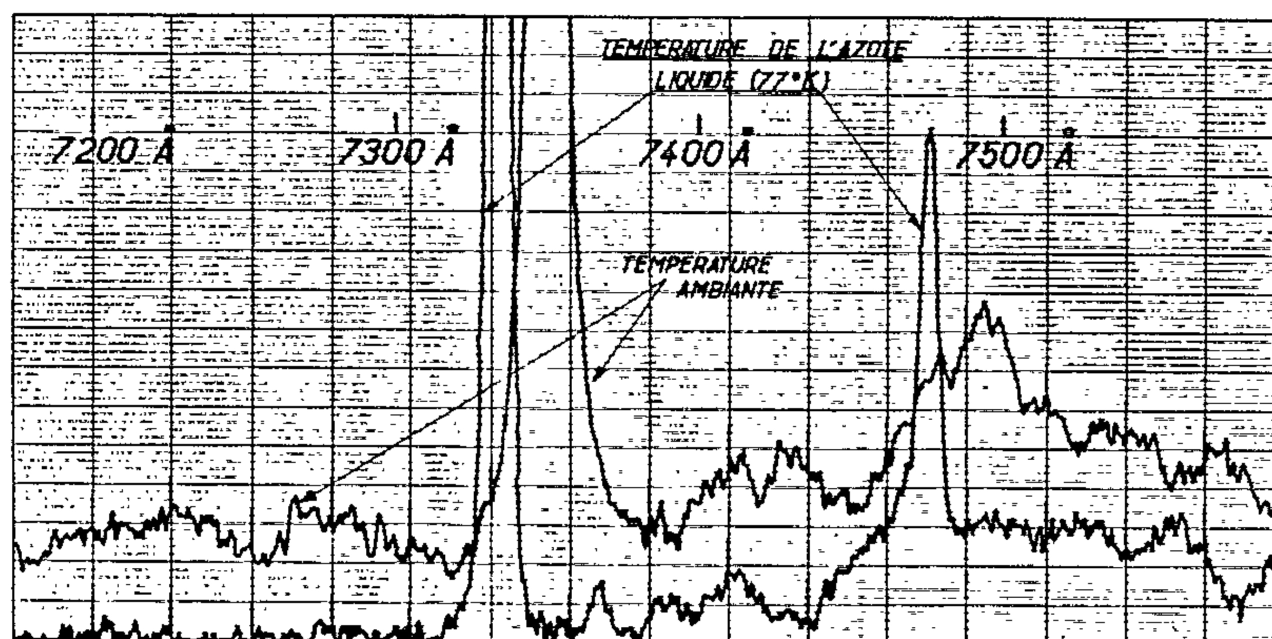



Fig. 2.

Cette raie est un doublet de composantes $R_\alpha$ et $R_\beta$ polarisées et séparées d'environ 3 Å (5,6 cm$^{-1}$). Les intensités I ($R_\alpha$) et I ($R_\beta$) sont sensiblement égales au-dessus de 77. A 4°K, on observe un rapport d'intensités totales

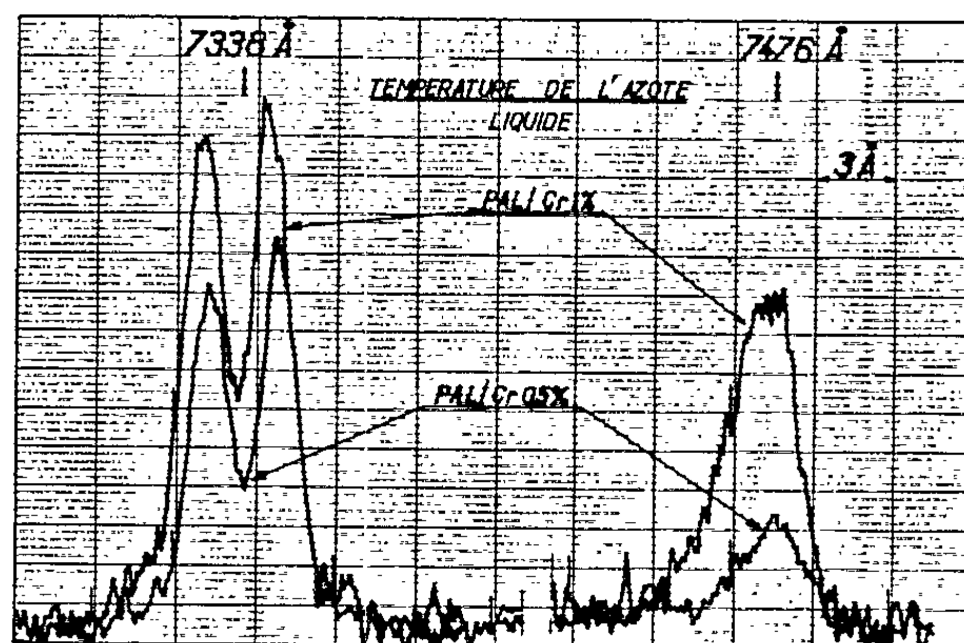



Fig. 3.

I ($R_\alpha$)/I ($R_\beta$) $\simeq$ 3 et un rapport des composantes parallèles et perpendiculaires à l'axe C : $I_\perp (R_\alpha)/I_\parallel (R_\alpha) \simeq I_\perp (R_\beta)/I_\parallel (R_\beta)$ (*fig.* 5). A 77°K, dans un cristal de PAL/Cr 0,1 %, chaque composante a une largeur de 0,3 Å (0,56 cm$^{-1}$).

*Discussion.* — Les variations de I ($R_\beta$)/I ($R_\alpha$) observées en fonction de la température, peuvent s'interpréter par un réarrangement des populations entre deux niveaux excités appartenant au même ion. A 4°K,

sous l'action d'une lumière excitatrice continue, le rapport observé $I(R_\beta)/I(R_\alpha)$ est supérieur à celui donné par la loi de Boltzmann, $I(R_\beta)/I(R_\alpha)_{\text{théor}} \simeq 1/7$. La valeur observée dépend du rapport entre la durée de vie des niveaux excités et le temps de relaxation dû au couplage spin-réseau [3]; cette valeur d'équilibre doit être comprise entre 1 (rapport

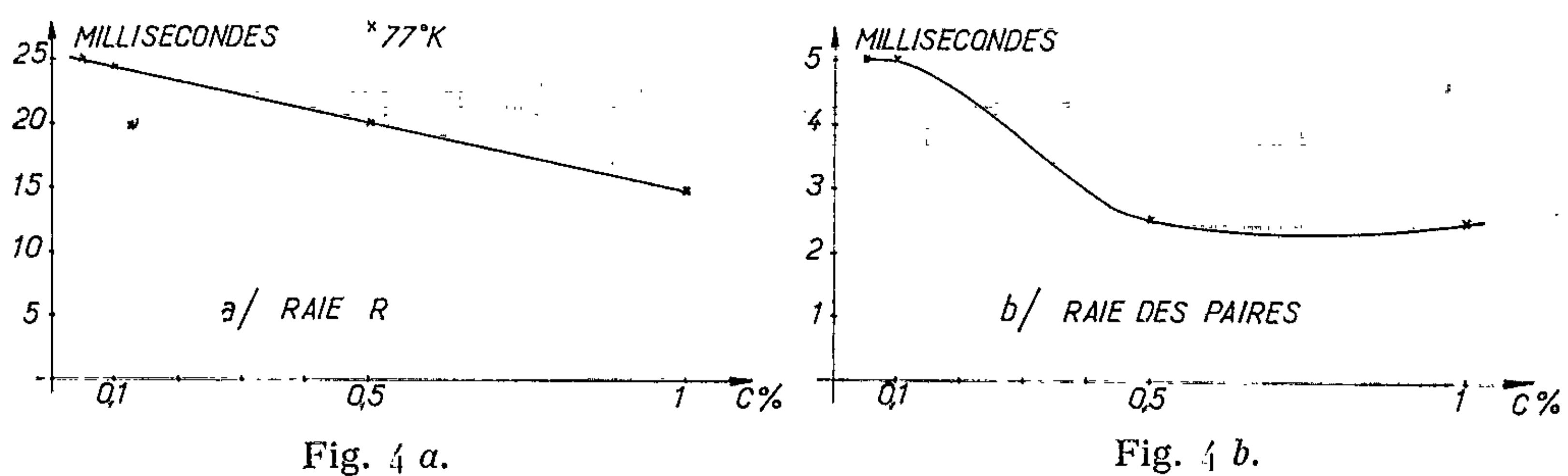



Fig. 4 *a*. Fig. 4 *b*.

à température élevée) et 1/7 qui correspond à l'équilibre de Boltzmann.

Al La $O_3$ a une structure presque cubique. Les ions $Cr^{3+}$ se substituent aux ions $Al^{3+}$ dans des sites octaédriques. L'étude par diffraction de

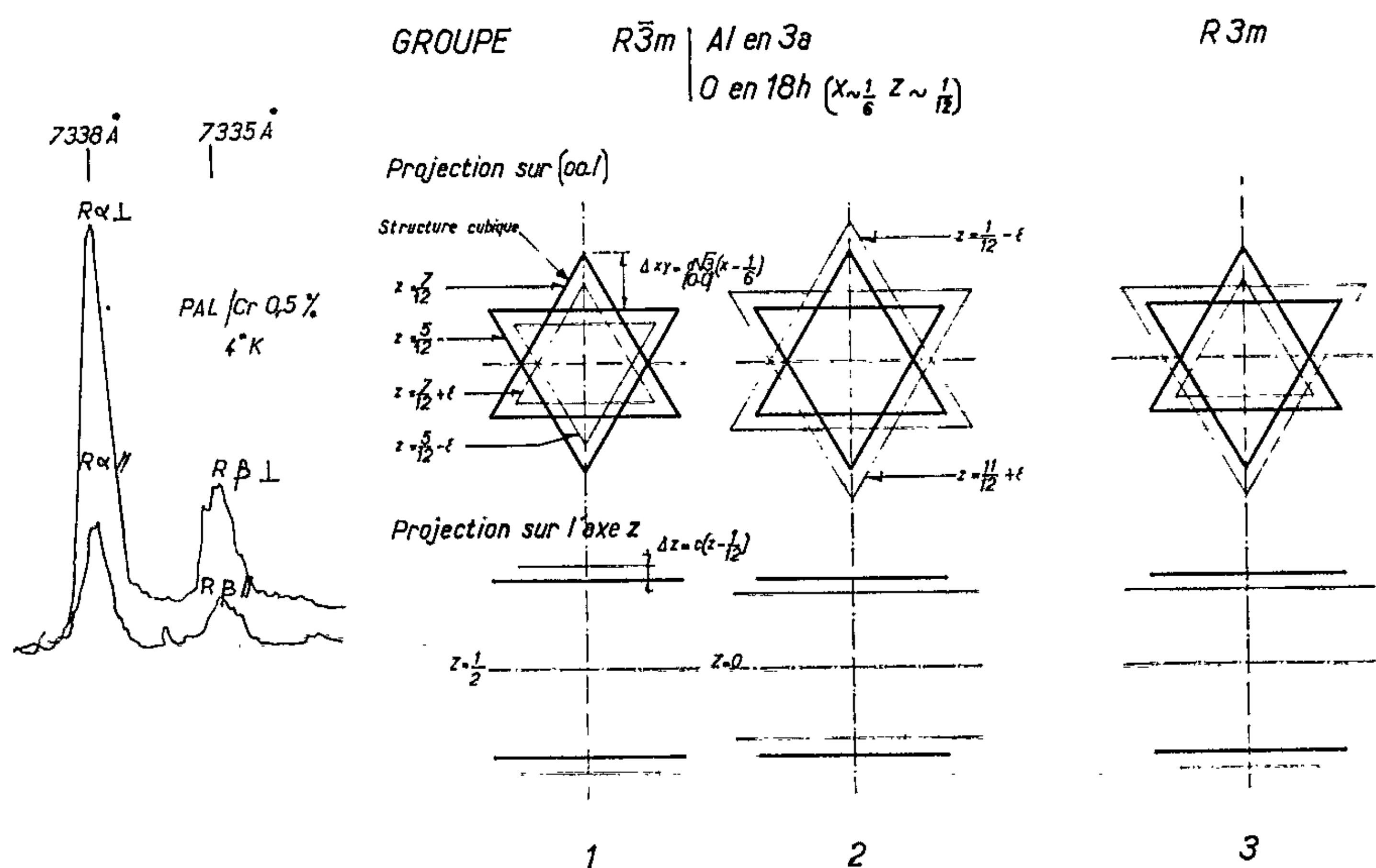



Fig. 5. Fig. 6.

rayons X lui attribue le groupe $R\bar{3}m$ comme étant le plus probable [2]. Cet abaissement de symétrie par rapport au groupe cubique $Pm3m$ déforme les octaèdres, comme l'indiquent les schémas 1 et 2 (*fig.* 6). Les ions $Cr^{3+}$ peuvent occuper des octaèdres centrosymétriques de deux types : allongés (*a*) ou aplatis (*b*), suivant l'axe ternaire, toutes les distances Al-O restant sensiblement égales.

On peut penser que les raies $R_\alpha$ et $R_\beta$ sont dues à la transition $^2E \rightarrow {}^4A_2$ des ions $Cr^{3+}$. La séparation du doublet $^2E$, dû à l'abaissement de symétrie

du champ cristallin, et l'existence de deux sites devraient donner quatre raies :

$$R_{1a}(\overline{E}_a \to {}^4A_{2a}),\quad R_{1b}(\overline{E}_b \to {}^4A_{2b}),\quad R_{2a}(2\overline{A} \to {}^4A_{2a}),\quad R_{2b}(2\overline{A}_b \to {}^4A_{2b}).$$

La présence de deux raies seulement dans le spectre conduit à penser que chaque ion chrome, dans l'un ou l'autre site, contribue aux deux raies $R_\alpha$ et $R_\beta$. La perturbation correspondant à la déformation des octaèdres peut donner au premier ordre, pour les fréquences $\nu$ des raies : $\nu_{R_{1a}} = \nu_{R_{2b}}$ et $\nu_{R_{1b}} = \nu_{R_{2a}}$, de sorte que les intensités $I(R_\alpha) = I(R_{1a}) + I(R_{2b})$ et $I(R_\beta) = I(R_{1b}) + I(R_{2a})$ sont bien égales à haute température si les deux réseaux sont également peuplés. Ce modèle est compatible avec le fait que la polarisation est la même pour les deux raies, la transition ${}^2E \to {}^4A_2$ étant alors principalement de nature dipolaire magnétique. Mais il devient difficile d'interpréter la forte polarisation de $R_\alpha$ et $R_\beta$ mesurée à 4°K. Cette polarisation indiquerait plutôt que la transition observée a un caractère dipolaire électrique. Elle ne serait alors permise en champ statique que s'il est non centrosymétrique. Dans cette hypothèse, il conviendrait de décrire le voisinage des ions $Cr^{3+}$ dans un groupe de symétrie plus basse. On peut choisir le groupe R 3 *m* (*fig.* 6, schéma 3), $O_1$ et $O_2$ étant en 9 *m* avec $x_1 \simeq \overline{x}_2 \simeq 1/6$ et $z_1 \simeq \overline{z}_2 \simeq 1/12$ ou le groupe R 3 *c* dans lequel les octaèdres *a* et *b* seraient équivalents, les oxygènes étant dans les positions 18 *b* avec $x \simeq \overline{y} \simeq 1/6$ et $z \simeq 1/12$. Des expériences de diffraction de rayons X ou de neutrons seraient utiles pour éclaircir ce point.

En champ non centrosymétrique, on peut comparer $R_\alpha$ et $R_\beta$ avec les raies $R_1$ et $R_2$ du rubis. Le rapport $(\nu_{R_\beta} - \nu_{R_\alpha})/(\nu_{R_2} - \nu_{R_1})$ montre que les octaèdres dans Al La $O_3$ présentent une déformation centrosymétrique cinq fois plus faible que celle qui est observée dans $Al_2O_3\,\alpha$ et le rapport des durées de vie traduit une déformation supplémentaire non centrosymétrique environ 2,5 fois plus faible.

Le déplacement en fréquence $\Delta\nu/\nu = 5\,\%$ de $R_\alpha$ et $R_\beta$ par rapport aux raies de fluorescence du chrome dans les autres oxydes n'est pas anormal; il traduit le caractère fortement covalent des liaisons Al—O—Al. L'indice de réfraction élevé de Al La $O_3$ ($n = 2{,}005$) et la faible largeur de sa bande interdite [limite d'absorption vers 3 500 Å ([1])] en étaient déjà des conséquences.

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) F. FORRAT, R. JANSEN et P. TRÉVOUX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1271.

([2]) S. GELLER et V. BALA, *Acta Cristallographica*, 9, 1956, p. 1019.

([3]) A. L. SCHAWLOW, *Advances in Quantum Electronics*, Columbia University Press, 1961, p. 50.

(*Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

COUCHES MINCES. — *Évolution des couches minces d'argent et d'or en contact avec l'eau.* Note (*) de M. MARCEL GILLET, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les couches d'argent et d'or orientées par épitaxie, laissées à la surface de l'eau distillée présentent, au bout de quelques jours, de nombreux trous dont les formes respectent la symétrie du cristal. Si les couches sont orientées de façon que (100) soit parallèle à la surface, la corrosion se manifeste par des trous rectangulaires et de préférence sur les parties ne présentant pas de défauts. Si les couches sont orientées de façon que (111) soit parallèle à la surface, les trous se forment principalement sur les parties en défauts et les joints de grains.

Lors de l'étude des couches minces d'argent et d'or obtenues par vaporisation thermique sous vide, nous avons observé que ces couches laissées à la surface de l'eau distillée présentaient au bout de plusieurs jours des figures caractéristiques ayant la forme de trous apparaissent différemment suivant l'orientation de la couche.

EXAMEN DES COUCHES D'ARGENT. — Les couches d'argent sont obtenues par épitaxie sur un clivage frais de NaCl maintenu à une température de 300°C. Ces couches sont libérées de leur support par dissolution. Elles sont presque toujours parfaitement orientées parallèlement au support avec leur plan (001) parallèle à la surface. Leur épaisseur est de l'ordre de 400 Å. L'examen en diffraction électronique montre des diagrammes contenant un très grand nombre de points satellites qui ont déjà été interprétés comme provenant de réflexions sur des défauts, macles ou fautes d'empilement situés dans les plans (111). Les couches sont généralement continues ou possèdent de rares trous à contours irréguliers. Cependant, nous avons remarqué qu'en laissant ces couches à la surface de l'eau distillée, il apparaît au bout de quelques jours un très grand nombre de trous de forme carrée ou rectangulaire (*fig.* 1). Ces figures d'attaque, de différentes dimensions, grandissent tout en conservant leur forme géométrique et détruisent complètement le film au bout de 24 h. Il est facile de vérifier que ces lacunes ont leurs côtés parallèles aux directions [100] du cristal. Leur régularité est en relation avec le degré de perfection de l'orientation du film, les parties non orientées étant beaucoup moins attaquées que les parties parfaitement monocristallines. Lorsque les couches présentent beaucoup de défauts, les trous sont beaucoup moins réguliers et ont souvent des formes hexagonales ou octaédriques (*fig.* 2). Leurs côtés sont alors en général parallèles soit à la direction [100], soit à la direction [110], c'est-à-dire parallèles aux micromacles ou aux fautes d'empilement. Il semble que dans ce cas les parties en défaut du cristal résistent mieux à la destruction que les autres parties de la couche (*fig.* 3) étant ainsi responsables de la forme irrégulière des trous résultant de ce phénomène.

EXAMEN DES COUCHES D'OR. — *a. Couche préparée par évaporation thermique.* — Les couches sont préparées par évaporation thermique

sous vide sur un support d'argent préalablement orienté sur un clivage de $MoS_2$. Dans ces différentes opérations, le support est maintenu à 300°C. Les couches d'or sont recueillies par dissolution de l'argent dans $No_3H$. Leur épaisseur est d'environ 400 Å. Elles sont continues et orientées avec

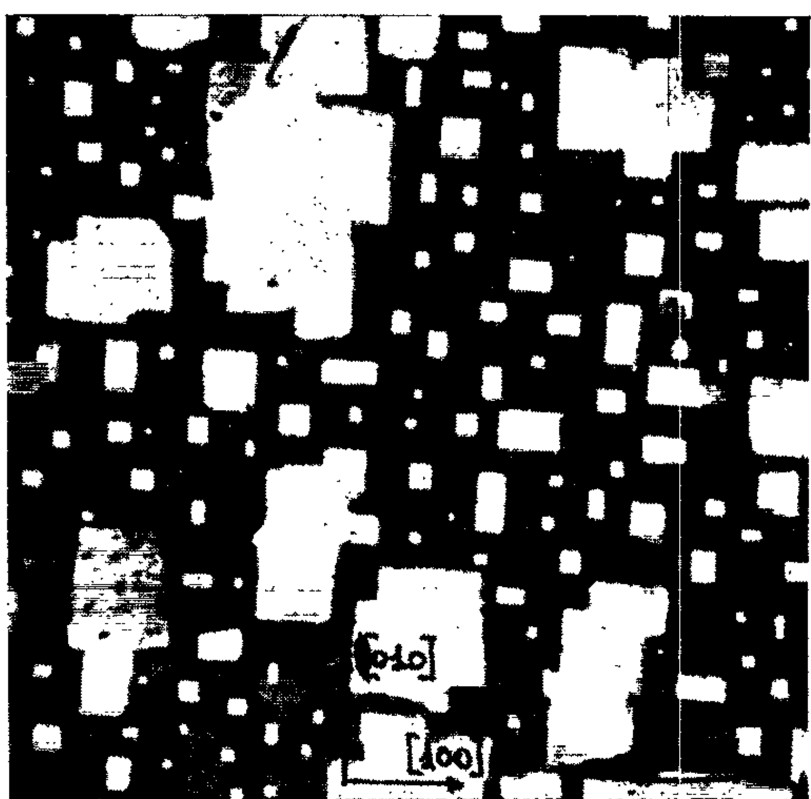



Fig. 1.

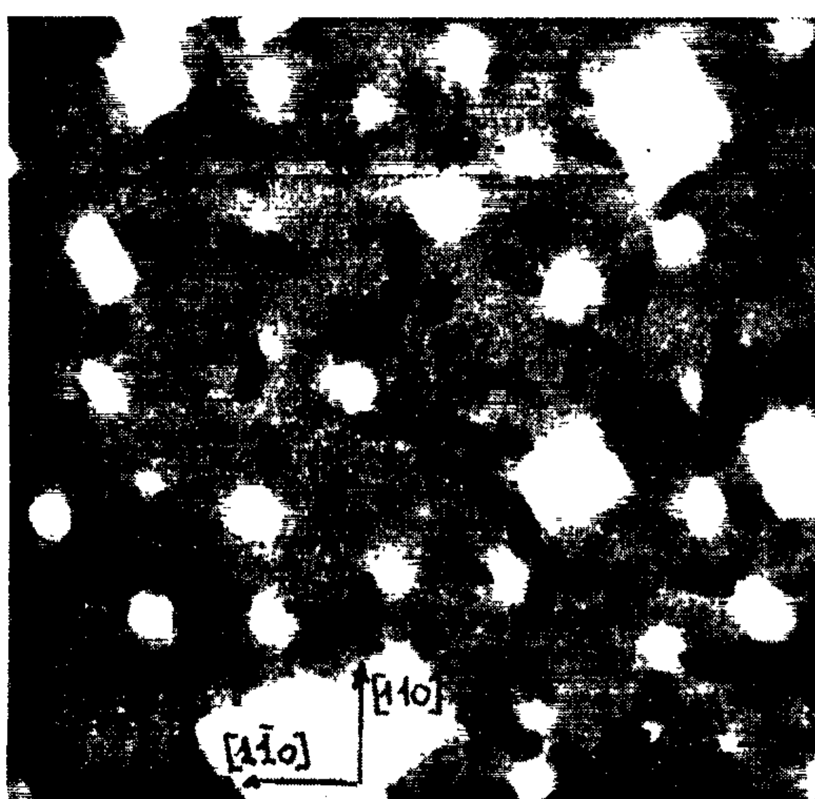



Fig. 2.

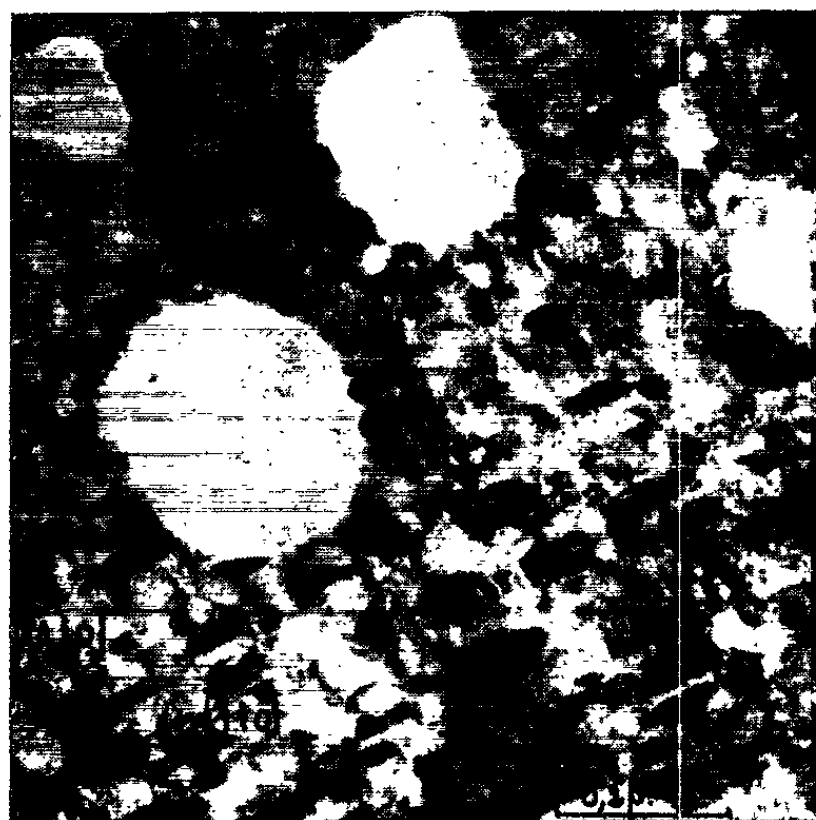


Fig. 3.

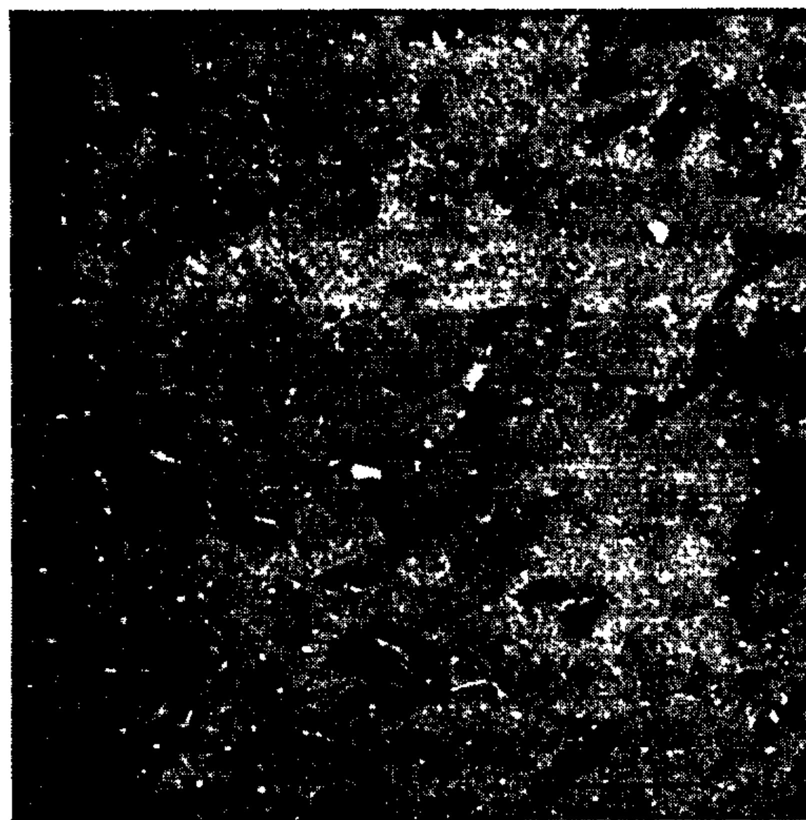


Fig. 4.

leur plan (111) parallèle à la surface. L'examen micrographique montre qu'elles possèdent un grand nombre de dislocations [$10^{10}$ par centimètre carré (Pashley, 1956) ([1])]. Dans une étude antérieure nous avons montré par diffraction électronique qu'elles contiennent également beaucoup de micromacles ou de fautes d'empilement localisées aux joints de grains et formées au moment de la coalescence (M. Gillet, 1961) ([2]). Si on laisse la couche à la surface de l'eau distillée pendant quelques jours on remarque

que le nombre de domaines contrastés, dus aux dislocations augmente. Au bout de 4 jours leur densité est de 4 à $5.10^{10}$ par centimètre carré (*fig.* 4). Ces domaines deviennent très rapidement des trous très nombreux délimitant le contour de chaque grain (*fig.* 5). Dans ce cas la disparition de métal se fait de préférence aux joints de grains, dans les parties en défaut.

*b. Cristaux d'or obtenus par précipitation du chlorure d'or par l'acide salycilique.* — Les cristaux d'or sont préparés par la méthode de Suito et Uyeda (1954) ([3]). Nous avons remarqué que les cristaux laissés dans l'eau distillée présentaient au bout de quelques jours des petits trous ou

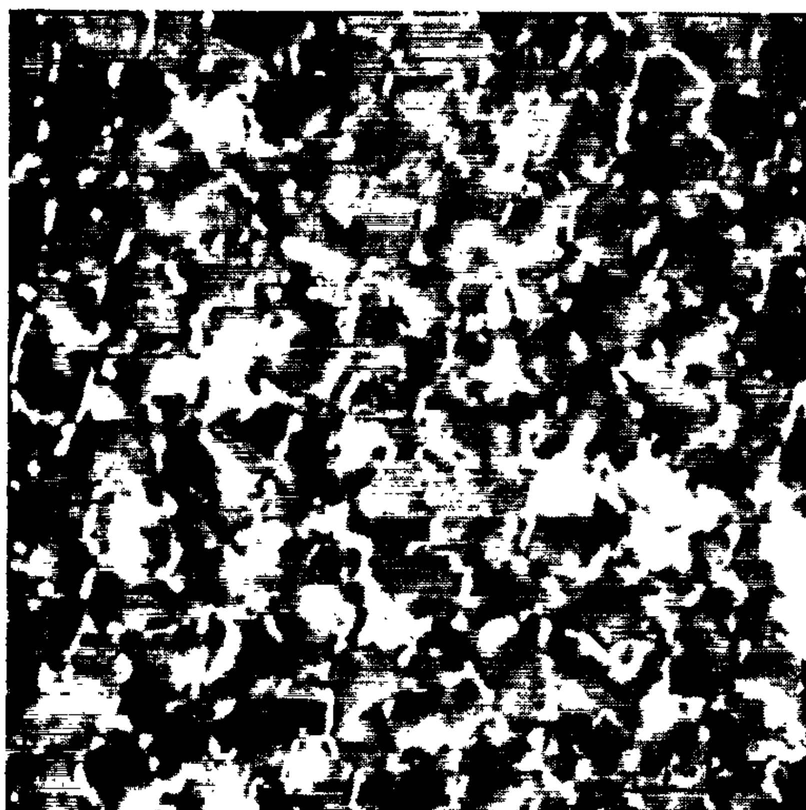


Fig. 3.




Fig. 4.

des plages de faibles étendues (50 Å) ayant une épaisseur beaucoup plus faible que sur l'ensemble de la couche. Ces cristaux sont alors très peu résistants au bombardement électronique, ce qui se traduit, pendant l'observation au microscope électronique, par l'apparition de trous débutant aux points de faible épaisseur et ayant toujours la forme de triangles équilatéraux dont les côtés sont parallèles aux directions [110] (*fig.* 6).

Les couches minces d'argent et d'or laissées à la surface de l'eau distillée subissent donc une destruction par dissolution préférentielle du métal. Cette destruction se fait différemment suivant l'orientation de la couche. Dans le cas de l'argent orienté (100) parallèle à la surface, les parties les moins attaquées semblent être les parties en défaut, tandis que dans le cas de l'or orienté (111) parallèle à la surface, ce sont elles qui disparaissent les premières.

(1) PASHLEY, *Adv. Phys.*, 5, 1956, p. 173.
(2) M. GILLET, *Comptes rendus*, 254, 1961, p. 75.
(3) SUITO et UYEDA, *Proc. int. conf. Elect. Microscopy*, London, 1954.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre des électrons de conversion interne de la désintégration* $^{151}$Pm → $^{151}$Sm. Note (*) de M. **Georges Marguier** et Mlle **Andrée Juillard**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude réalisée au spectromètre β à double focalisation, sans fer, a permis de déceler la présence et de déterminer la nature des transitions suivantes de faible intensité non signalées lorsque nous avons abordé ce travail. Il s'agit des transitions de 25,65, 35,04, 38,09, 76,17, 101,9, 156,2, 162,82, 167,94, 227,8 et 236,9 keV. En outre, l'étude des raies déjà observées par Rutledge et coll. (1) a été reprise.

Le prometheum 151 a été obtenu en irradiant par neutrons (flux de 1 à 3.10$^{13}$ n/s/cm$^2$) dans le réacteur *Mélusine* du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, de l'oxyde de néodyme enrichi à 96 % en $^{150}$Nd. Le $^{151}$Pm (dérivé de $^{151}$Nd de période 12 mn) est séparé du $^{150}$Nd et des autres

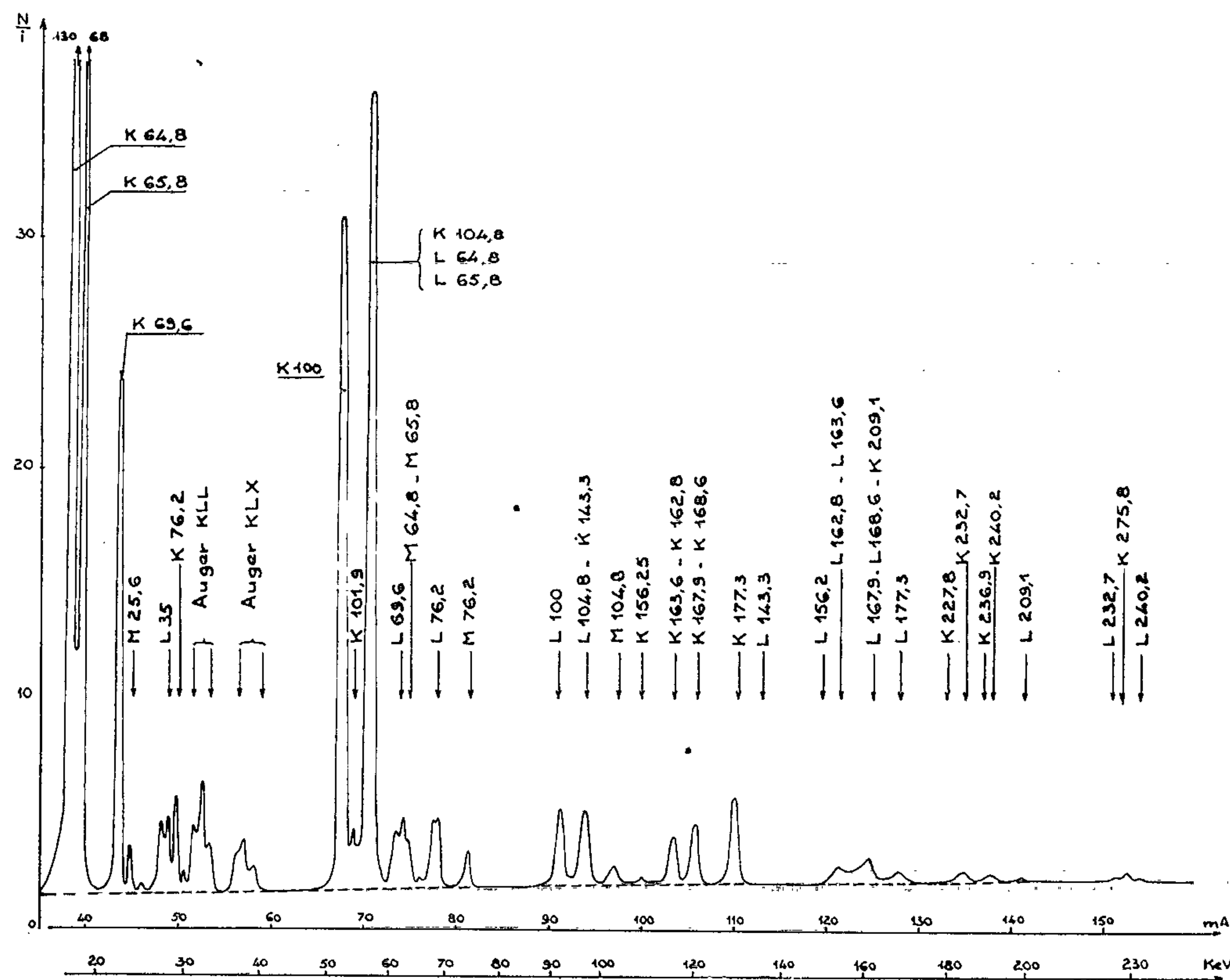


Fig. 1.

impuretés présentes ($^{159}$Gd, $^{153}$Sm, $^{147}$Nd) par chromatographie sur une colonne de Dowex 50, avec élution par l'acide α-hydroxyisobutyrique (pH 4,4) (2). Par passage de l'éluat sur une microcolonne et réextraction par $NO_3H$, 8N on obtient le nitrate de $^{151}$Pm qui, par évaporation dans le vide, fournit les sources très minces nécessaires pour ce travail.

Le spectre des électrons de conversion entre 20 et 230 keV est représenté sur la figure 1. L'étude a été poursuivie jusque vers 300 keV. Le pouvoir de résolution utilisé a été de $3.10^{-3}$ pour les raies intenses, de $6.10^{-3}$ pour les raies faibles. Le tableau rassemble, pour chaque transition, les raies observées, leurs intensités relatives, les rapports de conversion lorsqu'ils ont pu être mesurés, et les attributions de polarité qui s'en déduisent. Lorsque celles-ci sont peu sûres, ou que diverses attributions sont possibles, elles ont été mises entre parenthèses.

De nombreuses superpositions de raies de conversion se produisent et compliquent l'interprétation, même avec la résolution utilisée. Par exemple, les raies $L_I$ et $L_{III}$ de la transition de 25,65 keV se trouvent sous les raies K des transitions de 64,82 et 65,77 keV. De même, les raies L de ces

| Énergie de la transition (keV). | Raies observées. Intensités relatives (électrons). | | | | | | | Rapports de conversion. | | Attribution. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K. | L. | $L_I$. | $L_{II}$. | $L_{III}$. | M. | N. | $\frac{K}{L}$. | | |
| 25,65... | – | – | – | 26 | – | 32 | (*) | – | $\frac{L_{II}}{M}=0,8$ | $E_1+M_2$; $(M_1+E_2)$ |
| 35,04... | – | – | ∼ 3,5 | 21 | 26 | (*) | (*) | – | $\frac{L_I}{L_{II}+L_{III}}=0,075$ | $M_1+E_2$; $\frac{M_1}{E_2}=3$ |
| 38,1.... | – | – | 10 | – | – | (*) | – | – | – | – |
| 64,8.... | 1000 | – | 144 | – | – | (*) | – | – | $\frac{K}{L_I}=6,95$ | $M_1$; $(E_1+M_2)$ |
| 65,8.... | 608 | – | – | – | 17 | (*) | – | – | $\frac{K}{L_{III}}=34,6$ | $M_1+E_2$; $(E_1)$ |
| 69,65... | 238 | – | 34 | – | – | – | – | – | $\frac{K}{L_I}=7,1$ | $E_1+M_2$; $(M_1)$ |
| 76,2.... | 62 | 84 | – | – | 44 | 23 | (*) | 0,74 | $\frac{L_I+L_{II}}{L_{III}}=0,92$ | $E_2$ |
| 100,0.... | 406 | 77 | – | – | – | (*) | – | 5,3 | – | $M_1+E_2$ |
| 101,9.... | 33 | 2,4 | – | – | – | – | – | 14 | – | $M_1$; $(E_1)$ |
| 104,8.... | ∼400 ([a]) | – | ∼65 ([a]) | – | – | (*) | – | – | – | $M_1$; $(E_1)$ |
| 143,3.... | 14 | 2,6 | – | – | – | – | – | ∼ 5,4 | – | – |
| 156,2.... | 5 | 0,6 | – | – | – | – | – | ∼ 8 | – | $M_1$; $(E_1)$ |
| 162,8.... | 7,4 | 2,1 | – | – | – | – | – | ∼ 3,5 | – | $(E_2)$ |
| 163,7.... | 55 | 11,6 | – | – | 1,8 | – | – | ∼ 4,7 | $\frac{L_I+L_{II}}{L_{III}}=5,3$ | $(E_1)$ |
| 167,9.... | 44 | ∼11 ([a]) | – | – | – | – | – | ∼ 4 | – | $E_2$; $(M_2)$ |
| 168,6.... | 37 | ([a]) | – | – | – | – | – | – | – | $(M_1)$; $(E_1)$ |
| 177,3.... | 103 | 15 | – | – | – | (*) | – | ∼ 7 | – | $M_1$ |
| 209,1.... | ∼ 33 ([a]) | 5 | – | – | – | (*) | – | ∼ 6,5 | – | $(M_1+E_2)$; $(E_1+M_2)$ |
| 227,8.... | 1,5 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 232,7.... | 13 | 2,8 | – | – | – | – | – | 4,5 | – | $(E_2)$; $(M_1+E_2)$ |
| 236,9.... | 2 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 240,3.... | 8 | 3 | – | – | – | – | – | 2,6 | – | $(E_2)$ |
| 275,8.... | 10 | 2,2 | – | – | – | – | – | 4,4 | – | $(E_2)$; $(M_2)$ |
| 340,4.... | 20 | ∼ 2,4 | – | – | – | – | – | 8 | – | $M_1$; $(E_1)$ |

([a]) Raie composite.
(*) Raie observée, intensité non mesurée.

dernières transitions sont très voisines de la raie K, très intense, de la transition de 104,8 keV. Une situation analogue se présente pour les transitions de 143,3, 162,8, 168,6 keV et aussi à plus haute énergie.

Cette étude était en cours lorsque nous avons eu connaissance du travail de Harmatz et coll. ([3]) : la plupart de nos résultats sont en accord avec ceux de ces auteurs qui ont mesuré les intensités par la méthode photographique. La transition de 4,85 keV prévue par leur schéma de désintégration, a été observée tout récemment par Geiger et coll. ([4]). De nouvelles études, en cours actuellement au laboratoire, sont cependant nécessaires pour préciser le schéma. En particulier, la raie située à 30,35 keV est pour Harmatz la raie K d'une transition de 77,2 keV, or nous n'apercevons aucune raie L correspondante. Aussi nous attribuons la raie de 30,35 keV à la conversion $L_I$ d'une transition de 38,1 keV dont nous apercevons à 36,39 keV la raie $M_I$.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) W. C. RUTLEDGE, J. M. CORK et S. B. BURSON, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 775.
([2]) G. R. CHOPPIN et R. J. SILVA, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 3, 1956, p. 153.
([3]) B. HARMATZ, T. H. HANDLEY et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1186.
([4]) J. S. GEIGER, R. L. GRAHAM et J. S. MERRIT, *Bull. Amer. Soc.*, 2e série, 1963, p. 85.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon*
et *Faculté des Sciences et Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations, avec la teneur en eau, des anomalies thermiques, à basse température, des cristaux de nitrate de zinc.* Note (*) de M[lle] **Paulette Pouillen** et M. **Jean Saurel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les anomalies observées, pour des cristaux de nitrate de zinc hexahydraté, au cours de cycles thermiques à basse température sont modifiées, en même temps qu'apparaissent des anomalies nouvelles, si l'on augmente la teneur en eau de ces cristaux ou si on les déshydrate.

L'étude de l'influence de l'addition d'eau à des cristaux de nitrate de zinc « hexahydraté » et de leur déshydratation, a été effectuée dans les mêmes conditions que pour les cristaux de nitrate de cobalt et de nitrate de nickel [(1), (2), (3)]. Elle complète une publication antérieure (4).

D'après les calculs effectués par référence au seul palier obtenu au cours de la déshydratation (dihydrate), les cristaux bruts peuvent contenir, suivant les échantillons, entre $n = 5{,}95$ et $n = 6{,}07$ molécules d'eau par molécule de sel.

A. *Anomalie de* + 19°C, *au réchauffement* (4). — La variation de son amplitude, en analyse thermique, en fonction de la teneur en eau, est représentée sur la figure 1.

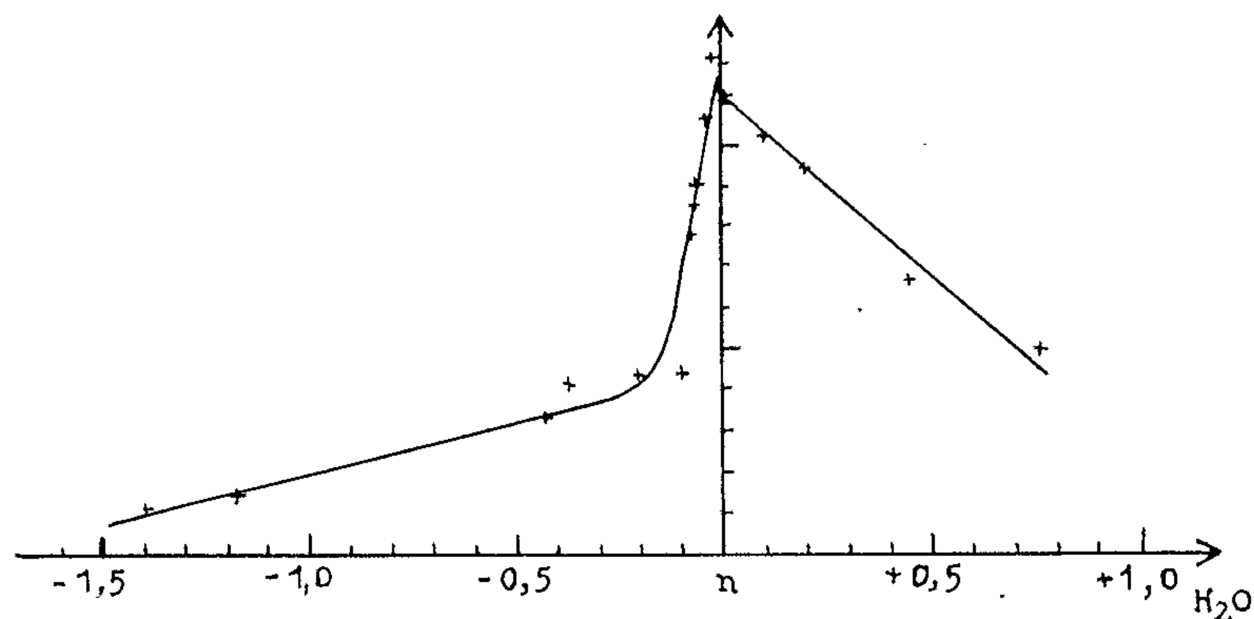



Fig. 1.

Des cycles successifs sur un même échantillon révèlent une atténuation de cette anomalie uniquement dans le cas de sel partiellement déshydraté.

Trois exemples de la brusque augmentation de volume pendant cette absorption de chaleur sont donnés en A, sur les courbes *a*, *b*, *c* de la figure 2 où l'on a représenté le niveau du toluène dans le dilatomètre en fonction de la température.

Il faut noter que les courbes au refroidissement et au réchauffement des cristaux ont été arbitrairement décalées dans le sens vertical pour la netteté de la figure.

Les trois dilatations A sont respectivement de 3,9, 3,2 et 2,4 % sur *a*, *b*, *c*.

B. *Anomalie située initialement de* — 2 *à* — 10°C *au refroidissement* [4]. — Pour l'hexahydrate ou un sel de composition voisine, elle se manifeste par un dégagement de chaleur et une contraction de l'ordre de 3,9 %. Elle varie en position pour des cycles successifs [5].

Une très faible déshydratation, de l'ordre de 0,05 mol d'eau, d'un produit brut très proche de l'hexahydrate entraîne une forte atténuation

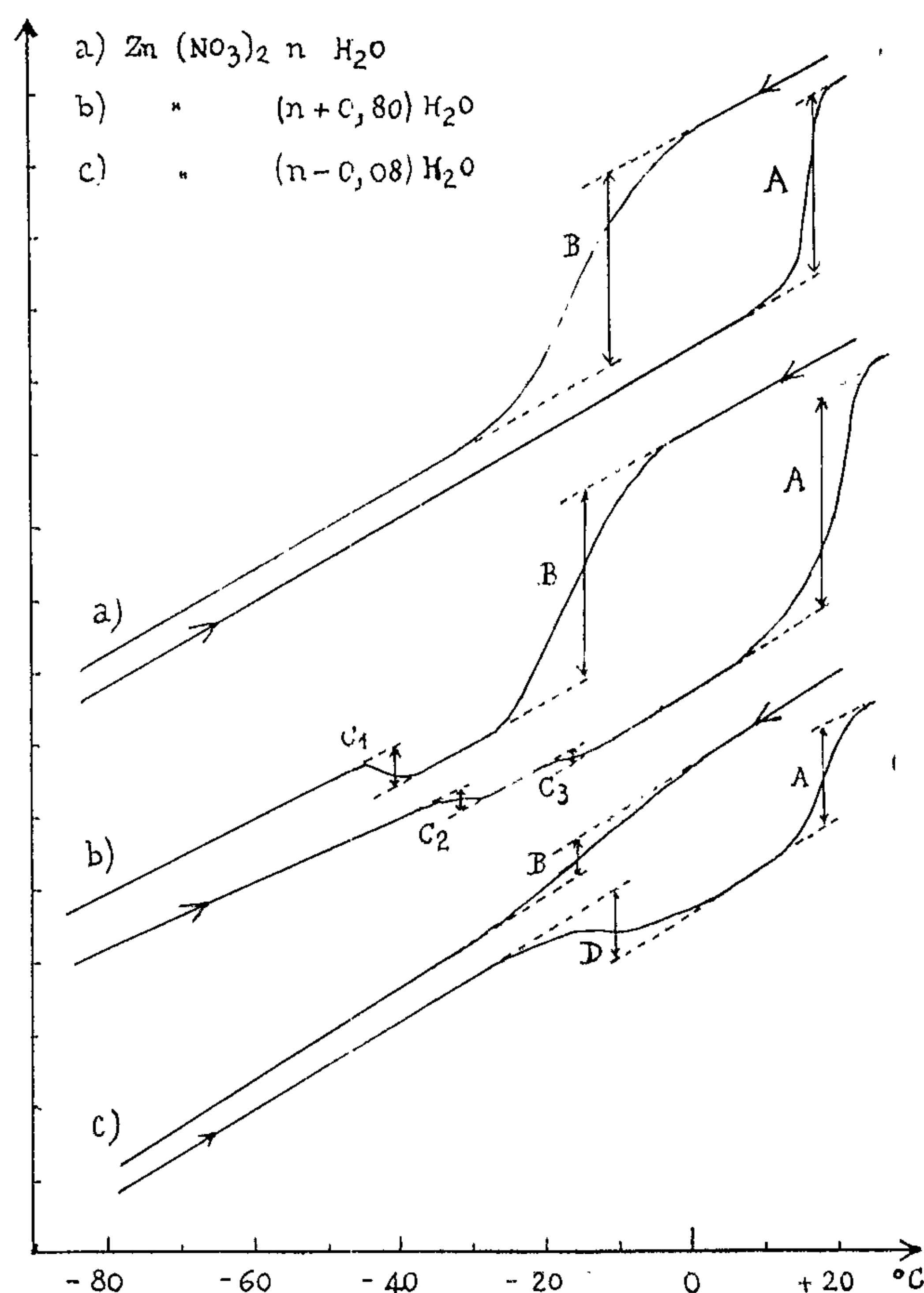



Fig. 2.

et un étalement de ces phénomènes qui deviennent peu visibles. Cet effet s'accompagne de l'apparition, au réchauffement, d'une anomalie nouvelle signalée en D.

Si l'on ajoute de l'eau au sel initial, jusqu'à 0,8 mol d'eau, l'amplitude de cette anomalie thermique B diminue régulièrement.

Les variations de volume correspondant à cette anomalie sont représentées en B sur les courbes de la figure 2. Alors que sur les courbes *a* et *b* la contraction B est du même ordre de grandeur que la dilatation A, sur la courbe *c* on constate que c'est la somme des deux contractions B et D qui est du même ordre que la dilatation A.

C. *Apparition de nouvelles anomalies dues à l'addition d'eau.* — Il apparaît au refroidissement, à — 42°C, un dégagement de chaleur accompagné d'une dilatation ($C_1$, *fig.* 2) et au réchauffement deux absorptions de chaleur accompagnées de contractions, à — 32 et — 13°C ($C_2$ et $C_3$, *fig.* 2).

Les variations d'importance de ces anomalies, en analyse thermique, en fonction de la quantité d'eau ajoutée, sont représentées sur la figure 3.

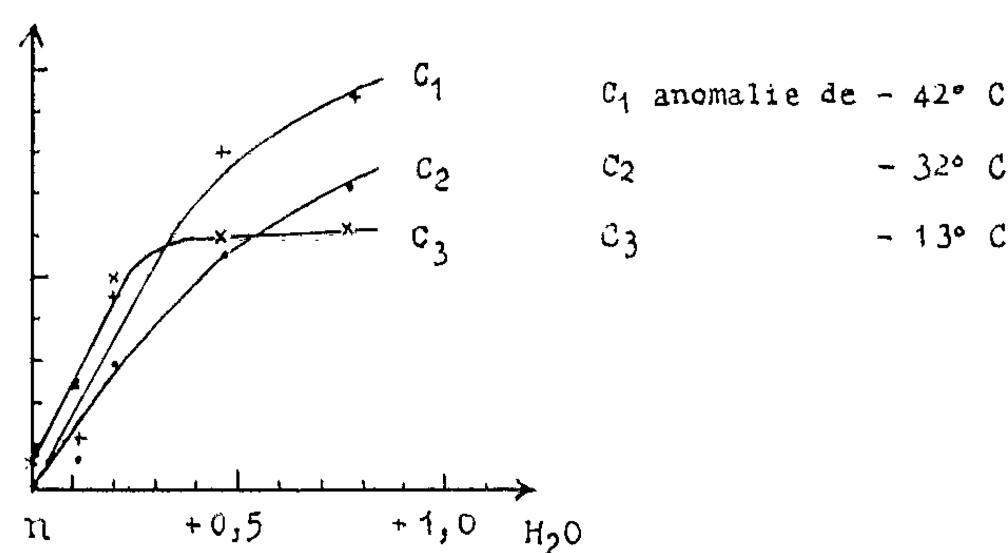



Fig. 3.

Il faut remarquer que l'anomalie de — 13°C est déjà visible et celle de — 31°C souvent discernable sur les cristaux bruts ([1]).

D. *Anomalie due à la déshydratation, au réchauffement.* — L'anomalie $C_3$ qui existe encore à — 13°C pour l'hexahydrate (alors que $C_1$ et $C_2$ n'existent

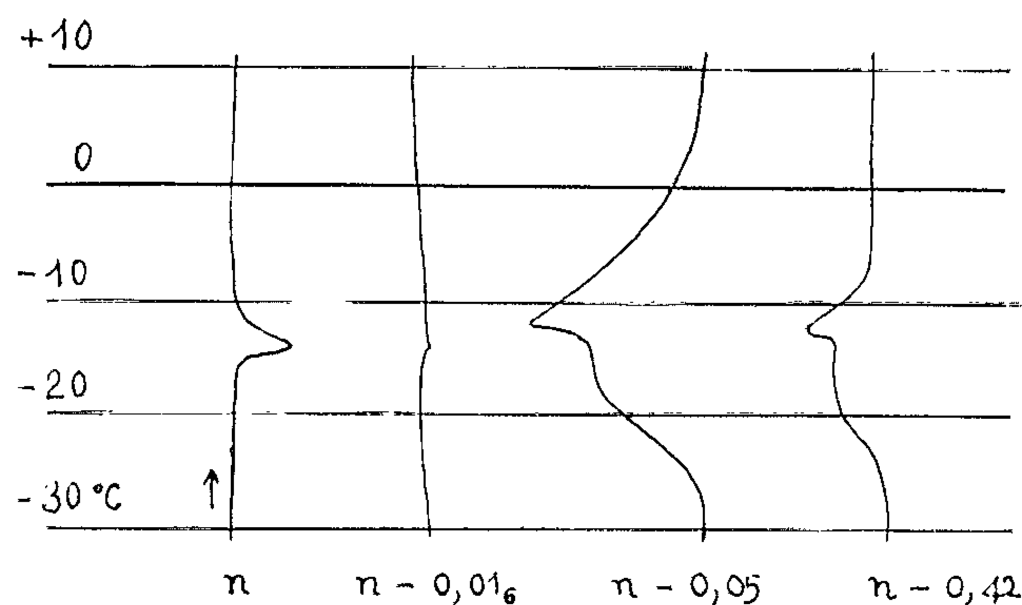



Fig. 4.

plus) disparaît à son tour tout au début de la déshydratation et il apparaît alors très rapidement une anomalie qui se manifeste, au réchauffement, non plus par une absorption mais par dégagement de chaleur, mais qui présente une nette irrégularité à la température de — 13°C (*fig.* 4). Cette anomalie s'accompagne de la contraction du sel visible en D sur la figure 2.

L'importance de cette anomalie décroît ensuite quand la déshydratation croît.

La figure 4 qui représente quatre courbes d'analyse thermique, enregistrées en fonction de la température, au réchauffement, montre l'évolution de cette anomalie à plusieurs stades de la déshydratation.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 61.

(2) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 145.

(3) P. POUILLEN et J. SAUREL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1740.

(4) P. POUILLEN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3318.

(5) P. POUILLEN et J. SAUREL (sous presse).

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome, de l'alumine et de la silice dans les fluorure et chlorure de sodium fondus.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et M[lle] **Josette Martin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Lorsqu'on essaie de dissoudre du corindon, de la boehmite ($\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$) ou de l'alumine ($\beta$-$Al_2O_3$, 3 $H_2O$), dans du Na F fondu, on retrouve après refroidissement du corindon. On a le même résultat dans le Na Cl fondu sauf pour la boehmite qui, elle, ne change pas de structure. Si l'on ajoute l'une de ces alumines à une solution de Cr $F_3$ dans Na F ou dans Na Cl fondus, on obtient un précipité de $Cr_2O_3$ et le bain contient de la cryolithe, Al $F_6Na_3$. Si $O_2$ ne donne pas de réaction de double-décomposition avec Cr $F_3$ dissous dans Na Cl fondu.

1. L'introduction de fluorure de chrome dans du chlorure de sodium fondu en creuset de graphite provoque des bouillonnements et une partie du fluorure de chrome est éjectée hors du bain sous forme de fumées. Le bain obtenu est homogène, vert; lavé à l'eau distillée bouillante, il donne un résidu dont un radiogramme de poudre par la méthode Debye-Scherrer montre qu'on a du fluorure de chrome avec un peu de sesquioxyde de chrome : la proportion de sesquioxyde de chrome formé dépend du temps pendant lequel la solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium est maintenue fondue à l'air, de la forme du creuset, etc. La dissolution du fluorure de chrome dans le chlorure de sodium donne des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas du fluorure de sodium ([1]), du chorure de potassium ([2]) ou du fluorure de lithium ([3]).

2. Nous avons ajouté à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium de l'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$ ou du corindon, alumine $\alpha$-$Al_2O_3$. Le corindon était obtenu par calcination d'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$ ou d'alumine $\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$ (boehmite). Dans les deux cas, les résultats obtenus sont les mêmes :

— les bains obtenus présentent deux parties : la partie supérieure, vert gris, et la partie inférieure où se rassemble un précipité vert;

— si le fluorure de chrome est en excès, les radiogrammes de poudres montrent qu'on a du sesquioxyde de chrome dans la partie inférieure, de la cryolithe $Na_3AlF_6$ et du fluorure de chrome dans la partie supérieure;

— si l'alumine est en excès, on trouve du sesquioxyde de chrome et du corindon dans la partie inférieure, de la cryolithe et du corindon dans la partie supérieure.

3. En ajoutant de l'alumine $\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$ ou boehmite à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, nous obtenons des bains ayant le même aspect que les bains précédents, mais quand l'alumine est en excès, le précipité au fond du bain contient du sesquioxyde de chrome et de la boehmite.

4. Nous avons ensuite ajouté à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de sodium, de l'alumine $\alpha$-$Al_2O_3$ (corindon) ou de l'alumine $\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$ (boehmite) ou de l'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$. Les bains ne présentent plus deux zones nettement séparées comme dans le cas du chlorure de sodium, et le précipité est plus dispersé dans le bain ; ceci est peut être dû à des courants de convection plus intenses ou à l'influence conjuguée de la cryolithe et de la température. Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour l'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$ ou le corindon dans le chlorure de sodium. Les raies du sesquioxyde de chrome apparaissent avec la même intensité, que l'alumine soit hydratée ou non, c'est-à-dire que, dans le cas de l'alumine hydratée, l'eau n'a pas d'influence sur la précipitation de l'oxyde de chrome.

5. Lorsqu'on ajoute de la silice $SiO_2$ à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu, le refroidissement du bain s'accompagne de l'apparition à sa surface d'une pellicule de poudre blanche qui est de la silice. Le bain obtenu est vert, homogène et friable. Lavé à l'eau distillée bouillante, il donne un résidu dont le radiogramme contient les raies du fluorure de chrome et du sesquioxyde de chrome. Nous constatons de plus que la quantité de fluorure de chrome oxydée en oxyde de chrome est d'autant plus grande qu'on a ajouté de silice dans le bain : toutefois, nous sommes obligés d'agiter plus longtemps le bain si la quantité de silice est plus grande. Le fait de retrouver la silice précipitée en surface du bain au moment du refroidissement, même dans le cas où le bain contient du fluorure de chrome, suffit d'ailleurs à montrer qu'il n'y a pas de réaction de double-décomposition.

De ces expériences, nous pouvons donc tirer les conclusions suivantes :

1. Le fluorure de chrome et l'alumine sont solubles dans le chlorure de sodium et le fluorure de sodium fondus. La partie d'alumine soluble est partiellement ionisée et l'alumine est plus soluble que le sesquioxyde de chrome. L'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$, se transforme en corindon dans le chlorure de sodium fondu alors que la boehmite subsiste sous cette forme dans le même bain. L'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$, et l'alumine $\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$, se transforment en corindon quand on essaie de les dissoudre dans le fluorure de sodium fondu. Quelle que soit l'alumine employée ($\beta$-$Al_2O_3$, $3H_2O$, $\alpha$-$Al_2O_3$, $H_2O$ ou $\alpha$-$Al_2O_3$), et le solvant (fluorure ou chlorure de sodium), on a toujours une réaction de double-décomposition :



$$2\,CrF_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2\,AlF_3 + Cr_2O_3.$$

Le fluorure d'aluminium formé donne toujours de la cryolithe, ce qui peut s'écrire, dans le cas où le solvant est du fluorure de sodium :



$$6\,NaF + 2\,CrF_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2\,Na_3AlF_6 + Cr_2O_3.$$

La formation de cryolithe dans le cas où le solvant est du chlorure de sodium s'explique moins facilement. Ces résultats sont remarquables par

le fait qu'ils viennent confirmer l'hypothèse d'une ionisation préalable de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue (4).

2. Il a déjà été remarqué que la solubilité de la silice ne peut être détectée par la cryoscopie dans le chlorure de sodium fondu (5). Le fait de ne pouvoir obtenir de réaction de double-décomposition en ajoutant de la silice à une solution de fluorure de chrome dans le chlorure de sodium fondu montre que la solubilité de la silice et son ionisation éventuelle dans le bain sont très faibles, puisque bien inférieures à celles du sesquioxyde de chrome.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 703.

(2) P. MERGAULT et J. C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(3) P. MERGAULT et R. JACOUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1637.

(4) E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 17, 1950, p. 1.

(5) HARRISSON, *Thèse de doctorat*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude au microscope électronique de la structure des verres de borosilicate de sodium.* Note (*) de MM. **Thach-Lan Tran** et **Claude Sella**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les verres de borosilicate de sodium présentent un phénomène de séparation de phases d'autant plus important que la température du traitement thermique est plus élevée et que la durée de ce traitement augmente. Dans une matrice vitreuse d'apparence homogène constituée principalement de $SiO_2$ et de $B_2O_3$, on observe des domaines à structure granulaire formée de deux microphases, l'une de silice pure et l'autre de $Na_2O$, 4 $B_2O_3$.

L'existence de séparation de phases dans les verres de borosilicate de sodium a été mise en évidence par des études au microscope électronique faites par Skatulla, Vogel et Wessel [1], Watanabe, Noake et Aiba [2], Navez et Sella [3], Bondarev et Mimakov [4]. Ces derniers auteurs ont montré que la séparation de phases apparaît plus nettement après un traitement thermique du verre.

Le problème de la composition de ces phases a été abordé par Skatulla [1] qui a émis l'hypothèse d'une phase riche en silice en équilibre avec une phase formée de fins précipités de borate de sodium dans un milieu de $B_2O_3$ pur. Watanabe [2] étudiant par une méthode de double empreinte la surface de verres de borosilicate attaquée par des solutions d'acide chlorhydrique a conclu à la présence de deux phases, l'une riche en silice, l'autre formée de borate de sodium soluble dans les acides.

Ces divergences d'interprétation nous ont amenés à entreprendre une étude plus systématique de l'évolution thermique et de la composition de ces phases. Le verre utilisé pour ce travail a la composition centésimale suivante : $SiO_2$, 70 %; $B_2O_3$, 26 %; $Na_2O$, 4 %.

1. *Évolution de la structure du verre en fonction de la température du traitement thermique.* — La structure interne du verre ne peut être observée que sur des surfaces de fracture. Dans le cas des borosilicates, nous avons constaté une modification assez rapide de ces surfaces sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique. Pour éviter cette altération, il était indispensable d'effectuer les cassures et les répliques sous vide au moyen du dispositif réalisé par M. Navez, C. Sella, H. Gervais et J.-J. Trillat [5]. Examiné par cette méthode, le verre brut de coulée présente une structure granulaire homogène avec des domaines dont la dimension moyenne est de 200 Å (*fig.* 1, *pl.* I). Après un traitement thermique à une température comprise entre 680 et 760°C, la structure devient hétérogène et il apparaît des domaines d'aspect granulaire dispersés dans une matrice vitreuse sans structure apparente. Les figures 2, 3 et 4 illustrent cette évolution pour des échantillons traités pendant 1 h à 680, 725 et 760°C

respectivement, puis trempés à partir de ces températures. On constate que l'élévation de la température du traitement a pour effet d'augmenter les dimensions des domaines à structure granulaire.

2. *Évolution de la structure en fonction de la durée du traitement thermique.* — En prolongeant la durée du traitement thermique à température constante, on obtient des changements de structure encore plus marqués. Les figures 5 à 8 (*pl.* II), relatives à des échantillons traités à 725°C pendant 4, 8, 12 et 44 h respectivement montrent qu'au cours du traitement thermique il se produit une coalescence progressive des petits domaines donnant naissance à des domaines de plus en plus grands et dont les dimensions peuvent atteindre plusieurs microns. Porai Koshits [6] est arrivé à une conclusion voisine par d'autres méthodes (diffusion des rayons X aux petits angles, etc.).

3. *Détermination de la composition chimique des différentes phases dans le verre traité thermiquement.* — Dans le but de déterminer la composition des phases observées, nous avons effectué des attaques sélectives de ces verres au moyen de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

L'examen de surfaces de fracture ainsi attaquées montre que les domaines à structure granulaire se dissolvent préférentiellement dans l'acide chlorhydrique. Toutefois, l'examen des poudres de verre révèle (*fig.* 9) qu'une attaque très poussée par une solution de HCl, 6 N à 95°C pendant 10 h ne dissout pas complètement ces domaines et qu'il subsiste une microphase insoluble. Les analyses chimiques effectuées par le Laboratoire Central de la Compagnie de Saint-Gobain montrent que la composition centésimale du verre après attaque chlorhydrique est la suivante : $SiO_2$, 85,5 %; $B_2O_3$, 13,5 %; $Na_2O$, 0,7 % et que la phase de borate soluble a pour composition 4 $B_2O_3$, $Na_2O$, ce qui est en bon accord avec les observations de Eversteijn, Stevels et Waterman [7] sur le comportement d'un verre de borosilicate de sodium dans des solutions de pH différents.

Pour dissoudre la microphase insoluble qui subsiste dans les domaines à structure granulaire après attaque chlorhydrique, il est nécessaire d'effectuer une nouvelle attaque par une solution d'acide fluorhydrique diluée (*fig.* 10). Après ce traitement, la composition du verre devient plus pauvre en $SiO_2$ et plus riche en $B_2O_3$ et en $Na_2O$ ($SiO_2$, 82,5 %; $B_2O_3$, 16,5 %; $Na_2O$, 0,83 %).

## EXPLICATION DES PLANCHES.

### Planche I.

Fig. 1. — Surface de fracture sous vide du verre brut de coulée.

Fig. 2, 3 et 4. — Surfaces de fractures sous vide de verre traité pendant 1 h à 680°C (2), 725°C (3) et 760°C (4).

PLANCHE I.












PLANCHE II.

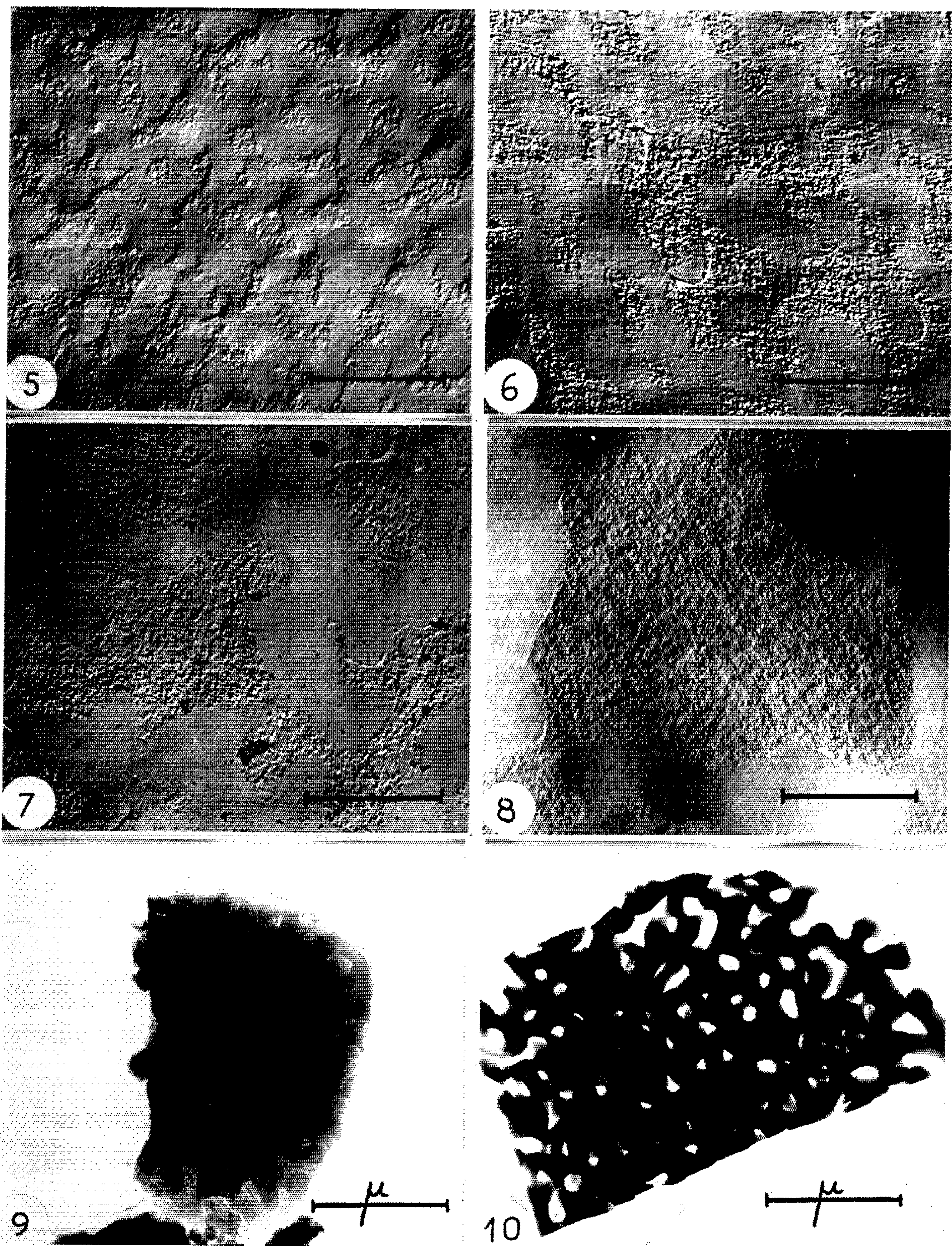


PLANCHE II.

Fig. 5 à 8. — Surfaces de fracture sous vide du verre traité à 725°C pendant 4 h (5), 8 h (6), 12 h (7) et 44 h (8).

Fig. 9. — Grain de verre, après l'attaque chlorhydrique, examen par transmission directe,

Fig. 10. — Grain de verre attaqué par HCl puis par HF.

Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : l'acide chlorhydrique en dissolvant le borate de sodium dans les domaines à structure granulaire laisse subsister un squelette de silice presque pur et vraisemblablement à l'état de gel. Ceci concorde avec les résultats de Porai-Koshits (8) et diffère des conclusions de Skatulla (1), Watanabe (2), Bondarev et Mimakov (4). Sous l'action de l'acide fluorhydrique dilué, les particules de silice subsistant dans les domaines à structure granulaire sont rapidement dissoutes en raison de leur état de division.

*En conclusion*, le verre traité thermiquement semble constitué d'une phase vitreuse d'apparence homogène dont la composition centésimale est la suivante : $SiO_2$, 82,5 %; $B_2O_3$, 16,5 %; $Na_2O$, 0,83 % et de domaines à structure granulaire composés de deux microphases, l'une étant de la silice pure et l'autre du tétraborate de sodium ($Na_2O.4B_2O_3$). La composition globale de ces domaines (36 % $SiO_2$, 64 % $Na_2O.4B_2O_3$ en poids) peut être déduite du diagramme de phase du système binaire $Na_2O$-$4B_2O_3$; $SiO_2$ établi par Morey (9) comme l'a fait remarquer F. Ja. Galakhov (10).

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) W. SKATULLA, W. VOGEL et H. WESSEL, *Silikattechnik*, 9, 1958, p. 51 et 323.
(2) M. WATANABE, H. NOAKE et T. AIBA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 593.
(3) M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4325; 251, 1960, p. 529.
(4) K. I. BONDAREV et V. A. MIMAKOV, *Steklo i. Keramika*, décembre 1960, p. 22.
(5) M. NAVEZ, C. SELLA, H. GERVAIS et J.-J. TRILLAT, *Le Vide*, 93, 1961, p. 91.
(6) E. A. PORAI-KOSHITS, S. P. ZHDANOV et N. S. ANDREEV, *The Structure of glass*, II, 1960, p. 468, Proc. Conf. Leningrad, Consultants Bureau Inc. New York.
(7) F. C. EVERSTEIJN, J. M. STEVELS et H. I. WATERMAN, *Verres et Réfr.*, janvier-février 1961, p. 5.
(8) E. A. PORAI-KOSHITS, *The Structure of glass*, I, 1958, p. 110, Proc. Conf. Leningrad, Consultants Bureau Inc., New York.
(9) G. W. MOREY, *J. Soc. glass Technol.*, n° 35, 1951, p. 270.
(10) F. JA. GALAKHOV, *Steklo. i. Keramika*, n° 7, 1962, p. 5.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris et Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets du champ électrostatique intramoléculaire : influence sur la stabilité de la forme équatoriale des α-halocyclohexanones.* Note (*) de M. **Jean Cantacuzène**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous démontrons qu'il existe une barrière de potentiel électrostatique entre les formes axiale A et équatoriale E des α-halocyclohexanones. De plus, le calcul basé sur l'effet de champ intramoléculaire agissant sur des dipôles non rigides, indique que la forme E peut être plus stable que la forme A, contrairement à ce qui est habituellement admis.

Nous avons récemment montré ([1]) que le modèle de deux dipôles non rigides, s'influençant mutuellement à travers l'espace, permettait d'expliquer deux phénomènes relatifs aux cétones α-halogénées : 1° les déplacements de fréquence $\Delta\nu_{C=O}$ particulièrement forts dans le cas des dérivés équatoriaux; 2° la valeur du moment dipolaire total qui est anormalement faible pour la conformation équatoriale.

Mais un fait qui concerne les α-halocyclohexanones est encore plus surprenant [([2]), ([3]), ([4])] : c'est l'existence même, en équilibre avec la forme axiale A, d'un isomère de conformation équatoriale E; ce dernier peut même prédominer lorsque l'halogène est le fluor [([5]), ([6])] :

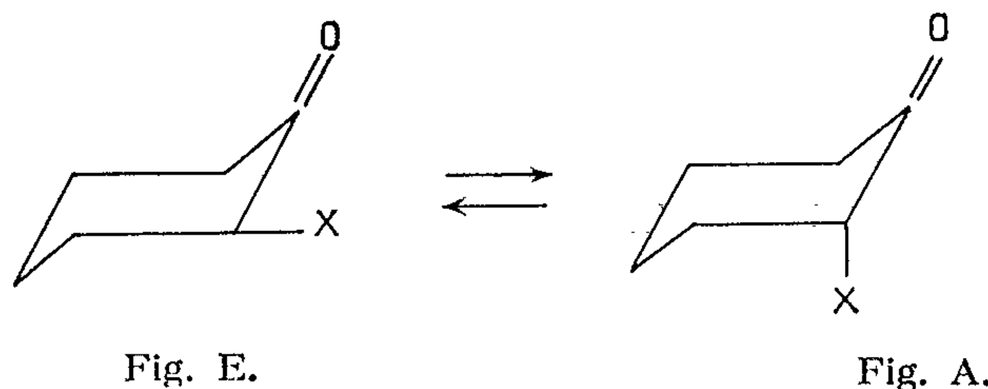



Fig. E. Fig. A.

En effet, à première vue, la répulsion électrostatique entre $\overset{+}{C}$—$\overset{-}{O}$ et $\overset{+}{C}_\alpha$—$\overset{-}{X}$ doit être plus forte pour la forme E que pour la forme A. Une analyse plus détaillée du phénomène électrostatique montre qu'il n'en est pas obligatoirement ainsi.

L'énergie mutuelle de deux dipôles W, représente l'énergie (positive, négative ou nulle) qu'il faut dépenser contre les forces électrostatiques pour amener le dipôle $\mu_1$ de l'infini, au voisinage du dipôle $\mu_2$. On a, en u. é. s. C. G. S.,

$$W = \mu_1 . \mu_2 . A, \qquad (I)$$

où A est une fonction purement géométrique, rendant compte de la situation relative des deux dipôles. En employant nos notations précédentes ([1]) qui sont classiques, on a

$$A = \frac{\cos\chi - 3\cos\alpha_1\cos\alpha_2}{r^3},$$

mais nous avons montré que, en fonction d'un paramètre angulaire unique, $\cos\varphi$, $\Lambda$ pouvait prendre la forme

$$\Lambda = \frac{n}{\lambda}\,\frac{1+\alpha\cos\varphi}{1+\beta\cos\varphi}, \tag{II}$$

où $n$ est un nombre pur et $\lambda$ homogène à un volume (donc à une polarisabilité). Pour la forme E ($\cos\varphi \sim +1$), $\sim$ est très grand et positif, tandis que pour la forme A ($\cos\varphi \sim -0{,}2$), $\Lambda$ est beaucoup plus faible. Ceci est évident, puisque $\Lambda$ est une fonction monotone croissante de $\cos\varphi$. Il semble donc naturel de penser que $W_E \gg W_A$ et que, par conséquent, E est moins stable que A puisqu'il correspond à une énergie plus élevée. En réalité, nous avons attiré l'attention [1] sur le fait que $\mu_1$ et $\mu_2$ variaient également avec $\cos\varphi$ : dans le cas actuel, $\mu_1$ et $\mu_2$ sont des fonctions décroissantes de $\cos\varphi$, parce qu'on a affaire à des dipôles polarisables (de polarisabilités longitudinales $\lambda_1$ et $\lambda_2$) soumis à un champ intramoléculaire qui varie avec $\cos\varphi$ (lorsque $\mu_1$ tourne autour de la liaison $C—C_\alpha$ pour passer de E en A, par exemple). Le calcul précis qui permet de connaître les valeurs actuelles $\mu_1$ et $\mu_2$ des moments dipolaires en fonction des moments $\mu_1^0$ et $\mu_2^0$ relatifs aux dipôles isolés, et tenant compte notamment du champ de « retour » de chaque dipôle, est le suivant :

La projection sur $\mu_2$ du champ créé par $\mu_1$, au voisinage de $\mu_2$, vaut [1] :

$$E_1 = \mu_1\Lambda \qquad \text{et, de même,} \qquad E_2 = \mu_2\Lambda.$$

Par définition, nous posons $\Delta\mu = \mu - \mu^0$,

$$\mu_1 = \mu_1^0 + \Delta\mu_1, \qquad \mu_2 = \mu_2^0 + \Delta\mu_2.$$

On a, dans l'approximation classique,

$$\Delta\mu_1 = -\lambda_1 E_2, \qquad \Delta\mu_2 = -\lambda_2 E_1.$$

On a donc $\mu_1 = \mu_1^0 - \lambda_1 E_2$ et $\mu_2 = \mu_2^0 - \lambda_2 E_1$.

Soit $\mu_1 = \mu_1^0 - \lambda_1\mu_2\Lambda$ et $\mu_2 = \mu_2^0 - \lambda_2\mu_1\Lambda$.

En résolvant ce système où les deux inconnues sont $\mu_1$ et $\mu_2$, il vient

$$\mu_1 = \frac{\mu_1^0 - \lambda_1\mu_2^0\Lambda}{1-\lambda_1\lambda_2\Lambda^2}; \qquad \mu_2 = \frac{\mu_2^0 - \lambda_2\mu_1^0\Lambda}{1-\lambda_1\lambda_2\Lambda^2}.$$

Nous envisagerons, pour simplifier, le cas de deux dipôles identiques $\mu_1^0 = \mu_2^0$ et $\lambda_1 = \lambda_2$. On a alors la formule unique :

$$\mu = \frac{\mu_0}{1+\lambda\Lambda}. \tag{III}$$

Donc

$$W = \frac{\mu_0^2\Lambda}{(1+\lambda\Lambda)^2}, \tag{IV}$$

d'après (I) et (III) et nous poserons

$$W_0 = \mu_0^2\Lambda, \tag{V}$$

$W_0$ est l'énergie mutuelle de deux dipôles strictement rigides ou bien celle qu'on calculerait en omettant l'effet du champ intramoléculaire sur des dipôles polarisables. C'est pourquoi nous introduirons « l'énergie de stabilisation mutuelle » définie par

$$(\text{VI}) \qquad \Delta W = W - W_0 = \mu_0^2 \Lambda \left(\frac{1}{(1+\lambda\Lambda)^2} - 1\right);$$

$\Delta W$ rend précisément compte du fait que, dans la conformation E ($\cos\varphi \sim +1$ ; $\Lambda > 0$ ; $\Delta W < 0$), la répulsion électrostatique des deux dipôles presque parallèles est moins intense que ne le prévoit l'expression $W_0 = \mu_0^2 \Lambda$ ; $W_0 = f(\Lambda)$ est une fonction linéaire croissante de $\Lambda$, mais $W = g(\Lambda)$ est une fonction présentant un maximum lorsque $\Lambda = 1/\lambda$. Ce maximum de l'énergie mutuelle a lieu en général pour $-0,2 < \cos\varphi < +1$, c'est-à-dire pour une position M (fictive) de l'halogène, intermédiaire entre les positions E et A.

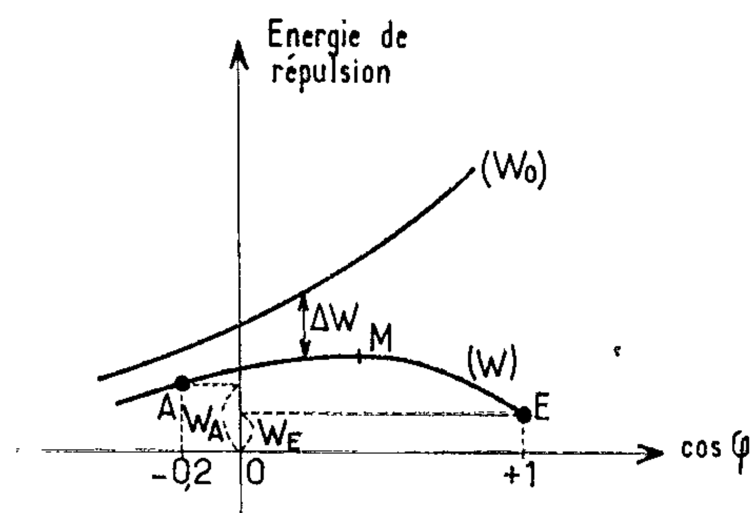



Fig. 1.

Il convient de préciser cela en étudiant $W = f(\cos\varphi)$, qu'on obtient en combinant (II) et (IV)

$$(\text{VII}) \qquad W = \mu_0^2 \frac{n}{\lambda} \frac{(1+\alpha\cos\varphi)(1+\beta\cos\varphi)}{[(1+n)+(n\alpha-\beta)\cos\varphi]^2} \quad (^7).$$

Cette fonction présente un maximum lorsque $\cos\varphi = (1-n)/(\beta + n\alpha)$. On peut estimer [1] $n/\lambda \sim 0,25.10^{+24}$. Pour $\lambda$ nous prendrons la valeur moyenne de $\lambda = 2.10^{-24}$. On a donc $n \sim 0,5$.

Lorsque l'halogène est le chlore, l'étude des spectres infrarouges [1] nous incite à prendre les valeurs $\alpha = 0,4$ et $\beta = 0,6$. Le maximum de W a lieu lorsque $\cos\varphi = +0,62$ ; on a, pour la position E, la valeur

$$W(+1) = \mu_0^2 \frac{n}{\lambda} 0,48, \qquad \text{et pour A, on a} \quad W(-0,2) = \mu_0^2 \frac{n}{\lambda} 0,40.$$

On a donc, dans ce cas, $W_E - W_A = +0,08\,\mu_0^2\, n/\lambda$ erg/mol.

Avec $\mu_0^2 \neq 4,2.10^{-36}$ u. é. s. C. G. S. et $n/\lambda \neq 0,25.10^{+24}$ C. G. S. et en exprimant les énergies en kilocalories par Mole, on obtient

$$W_E - W_A = +0,08 \times 4,2.10^{-36} \times 0,25.10^{+24} \frac{6.10^{+23}}{4,2.10^{+10}} = +1,2 \text{ kcal/Mole},$$

L'équilibre est donc, avec ce choix des paramètres géométriques $\alpha$ et $\beta$, en faveur de la forme A.

Mais lorsque l'halogène est le fluor, les déterminations récentes de Allinger [6] concernant les fréquences infrarouges $\nu_{C=O}$ des formes A et E séparées, nous engagent à prendre, par exemple, les valeurs $\alpha = 0{,}1$ et $\beta = 0{,}8$. Ce sont en effet ces valeurs des paramètres qui rendent le mieux compte du fait que pour les fluorocyclohexanones les fréquences $\nu_{C=O}$ sont peu différentes pour les formes E et A [form. (J) de notre référence [1]].

Dans ces conditions, le maximum de W se produit lorsque cos $\varphi = +\ 0{,}58$ et l'on a pour la position E la valeur

$$W(+1) = \mu_0^2 \frac{n}{\lambda} 0{,}39$$

et pour la position A, la valeur

$$W(-0{,}2) = \mu_0^2 \frac{n}{\lambda} 0{,}42,$$

donc

$$W_E - W_A = -0{,}45 \text{ kcal/Mole}.$$

L'équilibre est donc, dans ce cas, en faveur de la forme E.

Le premier cas ($\alpha = 0{,}4$ et $\beta = 0{,}6$) correspond donc à

$$RT \operatorname{Log} K = 1\,200 \text{ cal/Mole};$$

ceci donne approximativement 88 % de A à l'équilibre. Le second cas envisagé ($\alpha = 0{,}1$ et $\beta = 0{,}8$) fournit approximativement 70 % de E.

Mais même si le choix des valeurs exactes de $\alpha$ et $\beta$ est un peu erroné, le fait même qu'il existe en M (*fig.* 1) une barrière de potentiel entre E et A, dans le cas général, explique la possibilité d'existence de E, même lorsque A est plus stable du point de vue électrostatique.

Dans le premier cas envisagé, $W_M$ est supérieur à + 0,45 kcal/Mole à $W_E$ et dans le second cas $W_M$ est supérieur de + 1,65 kcal/Mole à $W_E$.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J. Cantacuzène, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 186.
(2) J. Allinger et N. L. Allinger, *Tetrahedron*, 2, 1958, p. 64.
(3) E. J. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3297.
(4) M.-L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 799 et 807.
(5) A. S. Kende, *Tetrahedron Letters*, 14, 1959, p. 13.
(6) J. Allinger et coll., *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1082 et 1524.
(7) Nous avons déjà indiqué précédemment (1), pourquoi à notre avis, il n'y a pas lieu de faire intervenir la constante diélectrique du solvant, pourvu que celui-ci soit inerte.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
*24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une modification du modèle de Slonczewski et Weiss applicable aux carbones prégraphitiques.* Note (*) de M. **André Marchand**, présentée par M. Paul Pascal.

On propose une modification du modèle de Slonczewski et Weiss destinée à représenter les niveaux d'énergie des électrons $\pi$ des carbones prégraphitiques au voisinage du coin de la zone de Brillouin. Le modèle est fondé sur l'existence de faibles interactions entre plans graphitiques et d'une bande interdite entre les bandes de valence et de conduction; il permet facilement le calcul de la densité N (E) des niveaux d'énergie.

Les propriétés électroniques du graphite étant, dans leur ensemble, expliquées de manière satisfaisante à partir du modèle de Slonczewski et Weiss (modèle SW) [1], il est raisonnable de chercher à interpréter les propriétés des carbones prégraphitiques grâce à une modification du modèle SW.

Le modèle proposé ici repose sur quatre groupes d'hypothèses :

A. Les interactions entre plans graphitiques sont plus faibles que dans le graphite. Plus précisément, nous ne tiendrons compte que des paramètres d'interaction $\gamma_0$ (interactions entre atomes de carbone voisins dans un même plan), $\gamma_1$ (interactions entre atomes situés dans des plans voisins) et $\gamma_2$ (interactions entre atomes situés dans des plans second-voisins). Tous les autres paramètres d'interaction seront supposés nuls. La valeur de $\gamma_2$ sera, en outre, supposée négligeable pour les carbones de structure turbostratique (plans graphitiques parallèles mais désorientés les uns par rapport aux autres) caractérisés par la présence, dans le spectre de diffraction des rayons X, d'une bande )10 *l*( non « modulée ». Enfin, l'interprétation du diamagnétisme des pyrocarbones [2] donne à penser que $\gamma_1$ ne dépasse pas 0,05 eV environ tant que la structure reste turbostratique. La disparition progressive de la structure turbostratique doit donc s'accompagner d'une croissance continue de $\gamma_1$ de 0,05 à 0,25 eV et de $\gamma_2$ de 0 à 0,02 eV environ [valeurs de $\gamma_1$ et $\gamma_2$ admises communément pour le graphite [1]].

Quant à $\gamma_0$, sa valeur doit être toujours la même quel que soit le carbone graphitique ou prégraphitique considéré, soit 2,8 eV environ.

B. L'imperfection et les dimensions limitées des cristallites des carbones prégraphitiques correspondent à l'existence de « trappes à électrons » d'autant plus nombreuses que le degré de graphitation est faible. Il en résulte, conformément à l'hypothèse formulée par Mrozowski [3], un déficit global d'électrons dans la bande $\pi$, et le niveau de Fermi se trouve situé au-dessous du sommet de la bande de valence.

C. Suivant toujours les suggestions de Mrozowski [3], nous admettrons qu'il existe entre les bandes de valence et de conduction une bande interdite dont la largeur $\Delta E$ diminue quand augmente le degré de graphitation. Si l'on choisit comme d'habitude l'origine des énergies des électrons $\pi$

au sommet de la zone de Brillouin hexagonale, les énergies du sommet de la bande de valence et du bas de la bande de conduction sont respectivement — ($\Delta E/2$) et $\Delta E/2$. Nous désignerons par — ($\Delta E/2$) — $\varepsilon_0$ l'énergie du niveau de Fermi à 0°K.

D. Les niveaux d'énergie électronique du modèle SW se répartissent en quatre sous-bandes $E'_1$, $E'_2$, $E'_{31}$ et $E'_{32}$ constituant deux à deux la bande de valence ($E'_2$ et $E'_{31}$) et celle de conduction ($E'_1$ et $E'_{32}$). Si l'on tient compte

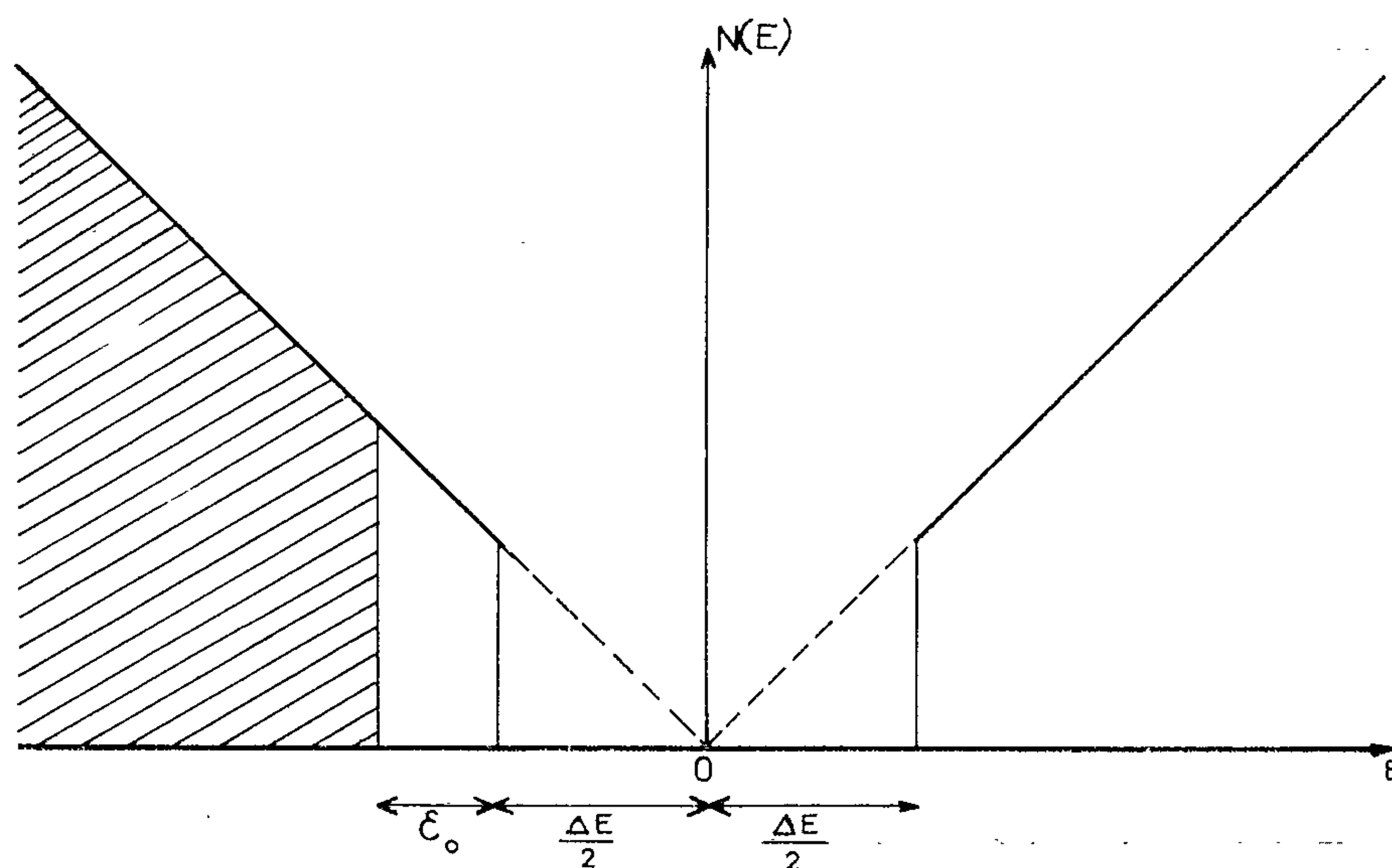



Fig. 1.

des seuls paramètres $\gamma_0$, $\gamma_1$ et $\gamma_2$, les énergies sont définies par le système d'équations

$$(1)\quad \begin{cases} (E - E_1)(E - E_{31}) = \dfrac{3a^2\gamma_0^2k^2}{4} & \text{pour } E'_1 \text{ et } E'_{31}, \\ (E - E_2)(E - E_{32}) = \dfrac{3a^2\gamma_0^2k^2}{4} & \text{pour } E'_2 \text{ et } E'_{32}, \end{cases}$$

où

$$E_{31} = E_{32} = 2\gamma_2\cos^2\varphi, \quad E_1 = -E_2 = 2\gamma_1\cos\varphi, \quad \varphi = \frac{ck_z}{2};$$

$a = 2{,}46$ Å et $c = 6{,}71$ Å sont les paramètres du réseau graphitique;

$k_z$ et $k$ sont les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe $c$ du vecteur nombre d'onde.

Nous admettrons que l'existence de la bande d'énergie interdite ne modifie que les valeurs de $E_1$, $E_2$, $E_{31}$ et $E_{32}$ qui sont alors données par le système

$$(2)\quad \begin{cases} E_1 - \dfrac{\Delta E}{2} = -E_2 - \dfrac{\Delta E}{2} = 2\gamma_1\cos\varphi, \\ E_{31} + \dfrac{\Delta E}{2} = \quad E_{32} - \dfrac{\Delta E}{2} = 2\gamma_2\cos^2\varphi, \end{cases}$$

tandis que le système (1) est encore valable.

Nous n'avons pas, pour le moment, de justification théorique à apporter à l'appui de ces dernières hypothèses. Le modèle proposé est donc essentiellement phénoménologique en ce sens qu'il conduit à une densité N (E) des niveaux d'énergie à partir de laquelle on peut interpréter quantitativement certaines propriétés électroniques des carbones prégraphitiques.

On obtient, par différentiation du système (1),

$$(2E - E_1 - E_{31})\, dE = 3a^2\gamma_0^2\, k\frac{dk}{2} \qquad \text{pour } E'_1 \text{ et } E'_{31},$$

$$(2E - E_2 - E_{32})\, dE = 3a^2\gamma_0^2\, k\frac{dk}{2} \qquad \text{pour } E'_2 \text{ et } E'_{32},$$

de sorte que le calcul de N (E) s'effectue facilement. En particulier, lorsque $\gamma_1$ et $\gamma_2$ sont négligeables (modèle sans interactions entre plans),

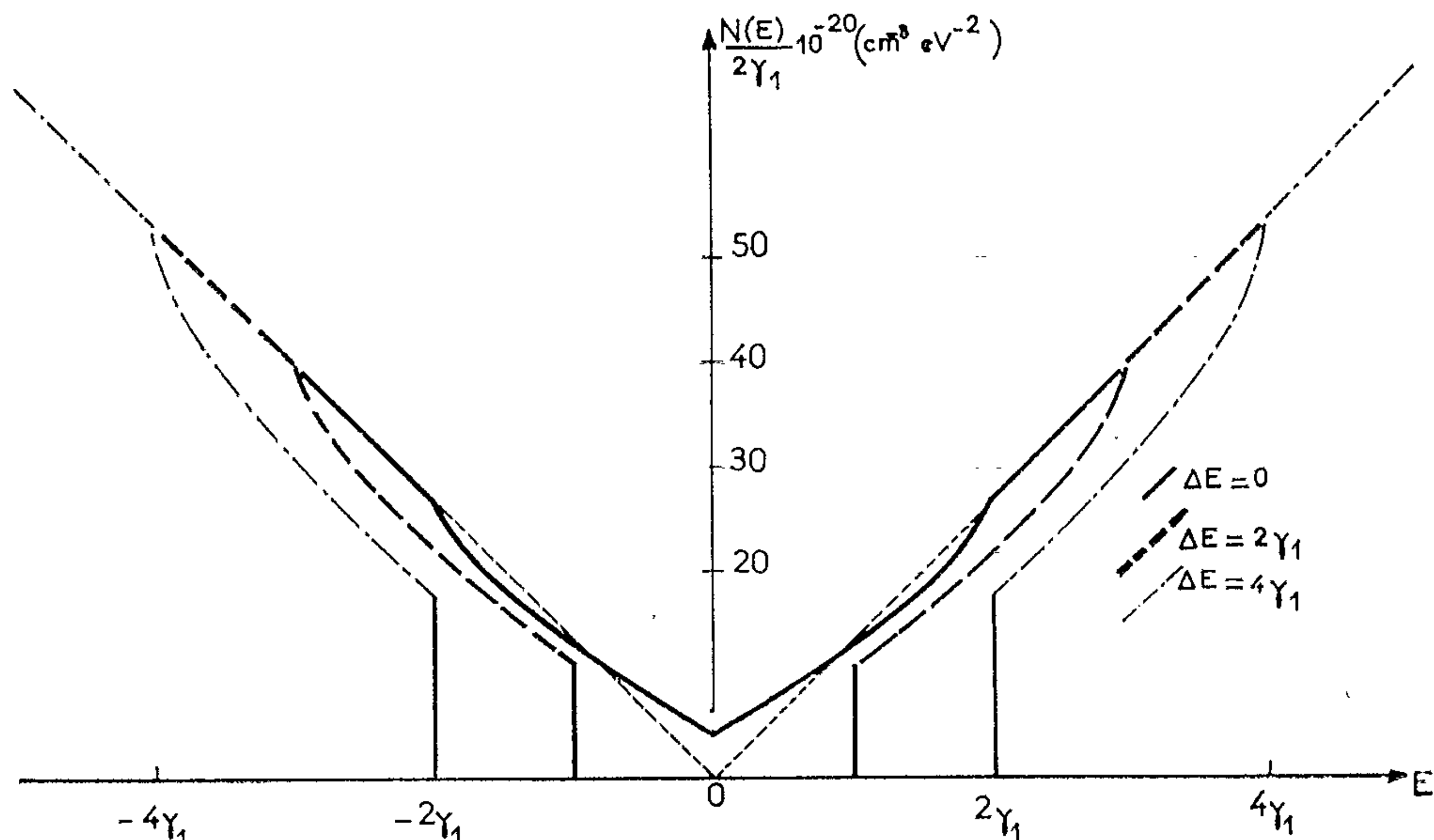



Fig. 2.

la formule N (E) = $k \mid dk/dE \mid /2\pi$ (valable pour un modèle bidimensionnel) donne immédiatement

$$N(E) = \frac{2\mid E\mid}{3\pi a^2\gamma_0^2}$$

pour la bande de valence comme pour celle de conduction. Il faut d'ailleurs multiplier ce résultat par 4 pour tenir compte de la dégénérescence de spin et du double point de contact des bandes dans la zone de Brillouin. La valeur numérique de N (E) est alors (avec $\gamma_0 = 2{,}8$ eV)

$$N(E) = 179 \;.10^{12} \mid E\mid \;\; \text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1} \quad (\text{modèle bidimensionnel}),$$

$$N(E) = 53{,}4.10^{20} \mid E\mid \;\; \text{cm}^{-3}.\text{eV}^{-1} \quad (\text{modèle tridimensionnel}).$$

Cette expression de N (E) est identique à celle du modèle bidimensionnel de graphite [étudié notamment par Haering et Wallace ([4])], mais elle n'est définie que pour $\mid E\mid > \Delta E/2$. Si $\mid E\mid < \Delta E/2$, $N(E) = 0$ par hypothèse.

La figure 1 représente la variation de N (E) en fonction de E pour le modèle sans interactions entre plans. A 0°K tous les niveaux d'énergie inférieure à — $(\Delta E/2) - \varepsilon_0$ sont remplis.

Lorsque, $\gamma_2$ restant nul, $\gamma_1$ n'est plus négligeable, un calcul un peu plus compliqué fournit N (E) pour le modèle tridimensionnel

$$(4)\quad \begin{cases} \text{Si}\quad |E| > \dfrac{\Delta E}{2} + 2\gamma_1, & N(E) = \dfrac{16|E|}{3\pi a^2\gamma_0^2 c}; \\ \text{Si}\quad \dfrac{\Delta E}{2} + 2\gamma_1 > |E| > \dfrac{\Delta E}{2}, & N(E) = \dfrac{16}{3\pi a^2\gamma_0^2 c}\left[|E|\left(1 - \dfrac{\varphi_0}{\pi}\right) + \dfrac{\gamma_1}{\pi}\sin\varphi_0\right]; \\ \text{Si}\quad |E| < \dfrac{\Delta E}{2}, & N(E) = 0, \end{cases}$$

où $\varphi_0$ est défini par

$$\cos\varphi_0 = \frac{|E| - \dfrac{\Delta E}{2}}{2\gamma_1}.$$

L'introduction du paramètre $\gamma_2$ ne modifie d'ailleurs que fort peu ces valeurs de N (E).

La densité de niveaux d'énergie ainsi obtenue est donc identique à la précédente (*fig.* 1) pour toutes les énergies supérieures en valeur absolue à $(\Delta E/2) + 2\gamma_1$. La figure 2 représente les courbes $N(E) = f(E)$ issues des équations (4) pour

$$\frac{\Delta E}{2\gamma_1} = 0 \quad \text{(graphite)}, \qquad \frac{\Delta E}{2\gamma_1} = 1 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta E}{2\gamma_1} = 2.$$

Lorsque $\Delta E/2\gamma_1$ devient infini, les équations (4) se réduisent naturellement à (3). L'examen de la figure 2 montre que (3) constitue une bonne approximation de (4) (et que les propriétés électroniques des carbones prégraphitiques devraient donc pouvoir, en général, être interprétées à l'aide du modèle simplifié correspondant à la figure 1), sauf dans les deux cas suivants :

1° Si $2\gamma_1/\varepsilon_0$ et $\Delta E/2\gamma_1$ sont tous deux nettement supérieurs à l'unité : ce cas ne semble pas correspondre à un type réel de carbone prégraphitique;

2° Si $\varepsilon_0$ et $\Delta E$ sont tous deux nettement inférieurs à $2\gamma_1$ : c'est le cas du graphite et des carbones très fortement graphités; l'interprétation des propriétés électroniques doit alors se faire en tenant compte de ce que N (E) ne tend pas vers zéro en même temps que E.

Nous montrerons dans une prochaine publication que le modèle schématisé par la figure 1 permet une représentation satisfaisante du paramagnétisme de divers carbones prégraphitiques.

(1) J. C. SLONCZEWSKI et P. R. WEISS, *Phys. Rev.*, 109, 1957, p. 272; J. W. MC CLURE, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 612; P. NOZIÈRES, *Phys. Rev.*, 109, 1957, p. 1510.

(2) A. MARCHAND, *Carbon*, n° 1, 1963 (sous presse).

(3) S. MROZOWSKI, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 609.

(4) P. R. WALLACE, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 622; R. R. HAERING et P. R. WALLACE, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 253.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude du système* $Mg(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$. Note (*) de MM. **Michel Grenot** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

La distribution des cations dans la série Mg $(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$ a été déterminée par la méthode de la dispersion anormale des rayons X dans le domaine de composition où les oxydes mixtes possèdent la symétrie cubique. Elle a permis de mettre en évidence, lorsque la concentration en manganèse augmente, une diminution rapide de l'inversion totale des mixtes, et une localisation préférentielle du manganèse dans les sites octaédriques du réseau oxygène.

Des travaux récents ont souligné l'intérêt présenté par le phénomène de dispersion anormale des rayons X dans l'étude des oxydes spinelles ([1]). Dans le cas des oxydes mixtes en particulier, à condition de choisir convenablement les longueurs d'onde de façon à provoquer des variations importantes des facteurs atomiques de structure des atomes métalliques, il est possible de lever l'indétermination du système d'équations reliant les intensités des raies de diffraction à la distribution des cations à l'intérieur de la maille. L'étude de la série (Mg, Co)$Ga_2O_4$ ([2]) a montré qu'il était possible de se limiter à l'utilisation de deux longueurs d'onde.

Nous nous sommes proposés d'utiliser cette méthode dans le cas de la série $Mg(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$. Dans une première étape, nous avons limité notre étude au domaine de composition où la concentration en manganèse $x$ est inférieure à 13/8. En effet, pour $x$ supérieur à cette valeur le cation manganèse provoque la distorsion du réseau cubique spinelle en un réseau de symétrie inférieure ([3]).

Les mixtes ont été obtenus par réaction en phase solide des oxydes $MgGa_2O_4$ et $MgMn_2O_4$. Nous avons employé les radiations monochromatisées $L_{\alpha_1}$ de l'or et $K_\alpha$ du fer, respectivement proches des discontinuités d'absorption du gallium et du manganèse. Les spectres photographiques ont été effectués en chambre Debye-Scherrer, chaque film comportant plusieurs étalons de noircissement. Les échantillons cylindriques ont été calibrés avec le maximum de précision, afin de permettre une évaluation satisfaisante de la correction d'absorption. Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées avec un microphotomètre à faisceau stabilisé, et les corrections de dispersion anormale calculées d'après la formule approchée de Hönl ([4]).

La détermination de la distribution des cations a été menée graphiquement. La série Mg $(Ga_{2-x}Mn_x)O_4$ comporte 16 atomes substituables par maille et la représentation employée pour (Mg, Co) $Ga_2O_4$ (ou seulement 8 atomes par maille sont substituables) n'est pas directement utilisable. Nous avons été amenés à mettre au point un mode de représentation dérivé, tenant compte de cette différence. Pour les raies de type tétraédrique par exemple, la valeur Mc de la contribution métallique des composés

extrêmes de la série varie suivant les droites $NI_1$ et $NI_2$, l'inversion totale $\beta$ (nombre de magnésium présent dans les sites octaédriques) étant portée en abscisse (*fig.* 1). La distribution du composé $MgGaMnO_4$, milieu de la série, peut prendre toute valeur dans le domaine triangulaire $NI_1I_2$. Celle d'un mixte $Mg(Ga_{2-x}Mn_x)_4$, où $x$ est différent de I, présente un domaine de variation trapézoïdal de la forme $I_1NLM$, M indiquant la composition et L l'inversion maximale du cation de plus faible concen-

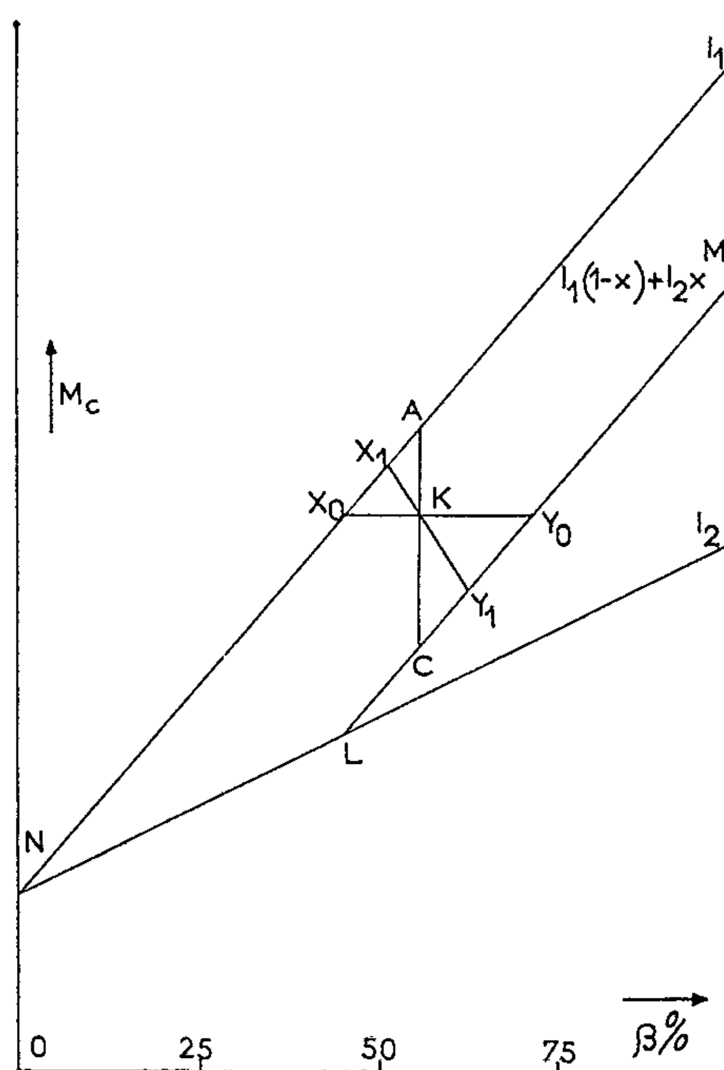



Fig. 1. — Représentation graphique d'une raie à contribution tétraédrique.

tration. En reportant sur un même graphique les segments $X_0Y_0$ et $X_1Y_1$ représentant les diverses distributions possibles obtenues à partir de chacune des longueurs d'onde, on détermine, compte tenu de la dispersion expérimentale, des domaines d'intersection K, dont l'abscisse définit l'inversion totale. Les inversions partielles $\beta_1$ et $\beta_2$ du gallium et du manganèse, s'obtiennent directement à partir des valeurs des rapports CK/CA et AK/CA.

Les premiers résultats graphiques nous ont permis de tracer des courbes approximatives $\log(I_c/I_0)$ ($I_c$ et $I_0$ intensités calculée et observée) en fonction de $\sin^2\theta$, à partir desquelles nous avons pu estimer les corrections dues au facteur de température. Corrigées de ce facteur les valeurs expérimentales nous ont fourni des résultats graphiques plus cohérents permettant eux-mêmes le tracé de courbes $\log(I_c/I_0)$ plus précises. Pour un même composé, les domaines d'intersection donnés par les raies 220, 422, 620 (tétraédriques), 400 (différence) et 222 (octaédrique) ont été reportés sur le graphique de la raie 422. Nous avons ainsi défini pour chaque mixte

une zone de distribution probable, en accord avec l'ensemble des résultats donnés par les raies les mieux mesurées.

La figure 2, qui résume l'ensemble de nos mesures, met en évidence la diminution rapide de l'inversion totale des mixtes lorsque leur teneur en

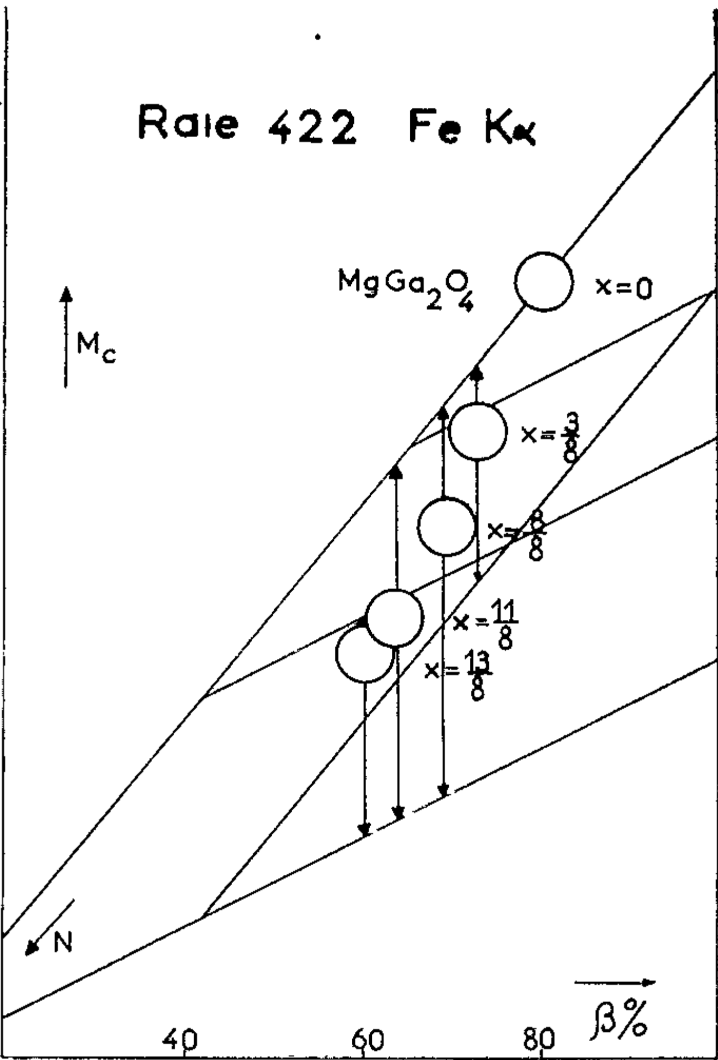



Fig. 2. — Résultat moyen de la résolution graphique.

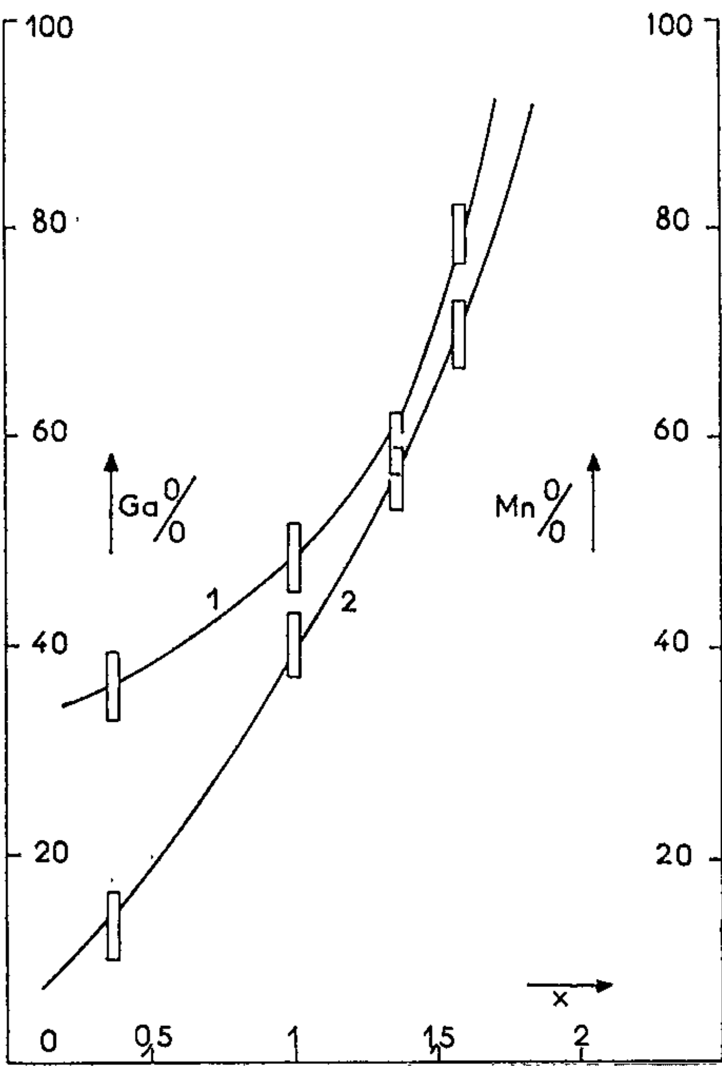



Fig. 3. — Variation des pourcentages Ga tétraédrique/Ga total et Mn octaédrique/Mn total en fonction de la composition.

manganèse augmente. Les variations des inversions partielles du gallium et du manganèse montrent les tendances marquées de ces deux ions à occuper respectivement les sites tétraédriques et octaédriques du réseau oxygène. Les $\beta$ partiels nous ont permis de calculer les pourcentages Ga tétraédrique/Ga total et Mn octaédrique/Mn total. La figure 3 représente les variations de ces pourcentages en fonction de la composition. On peut en conclure pour cette série, à une exaltation des tendances propre de chacun de ces cations. On observe le renforcement des effets individuels des ions comme dans le cas de (Cd, Mg) $Ga_2O_4$ ([5]), et comme pour ce système la courbe du paramètre du réseau suit la loi de Vegard à la limite de précision expérimentale ($\pm 7.10^{-4}$ Å). L'étude des séries Mg (Ga, Mn)$_2O_4$ et (Mg, Cd) $Ga_2O_4$ semble donc montrer que les écarts à la loi de Vegard apparaissent non pas lorsque les degrés d'inversion des composés extrêmes sont très différents, comme le laissaient à penser les travaux de Romeijn ([6]) mais plutôt lorsque les ions d'un mixte entrent en conflit pour l'occupation d'une même sorte de site — cas de (Mg, Co) $Ga_2O_4$.

Nos résultats expérimentaux qui montrent une localisation préférentielle du manganèse dans les sites octaédriques, sont en bonne concordance avec les travaux effectués sur des séries voisines ([3]) et également avec les études théoriques ([7]) qui lient cette préférence du cation manganèse à la distorsion du réseau spinelle.

(*) Séance du 18 mars 1963.

([1]) J. Goffin, N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2744.
([2]) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2872.
([3]) Irani, Sinha et Biswas, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, p. 343.
([4]) R. W. James, *The Cristalline State*, 2, p. 608.
([5]) M. Huber, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 202.
([6]) F. C. Romeijn, *Philips Res. Rep.*, 8, 1953, p. 343.
([7]) J. B. Goodenough et A. Loeb, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 391.

(*E.N.S.C.P.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constante de Verdet et rotativité magnétique des sels fondus.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **Francis Naudin**, présentée par M. Georges Champetier.

On donne les valeurs de la constante de Verdet V et de la rotativité magnétique $\Omega = [n/(n^2+2)^2][M/d].V$ des sels suivants à l'état fondu : LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, LiBr, NaBr, KBr, KI, $LiNO_3$, $NaNO_3$, $KNO_3$, $Li_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$, $Na_2WO_4$, $Na_3AlF_6$, TlCl, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $PbCl_2$, KSCN.
On montre que les règles d'additivité s'appliquent approximativement dans le cas des halogénures, nitrates et sulfates de sodium et de potassium; par contre, les sels de lithium révèlent des déviations importantes qui peuvent s'expliquer par des interactions ioniques intenses en milieu fondu.

On a décrit récemment ([1]) un dispositif permettant de mesurer la constante de Verdet des liquides aux températures élevées; dans la présente Note on indique les résultats obtenus à l'aide de cet appareil sur une série de sels à des températures supérieures à leur point de fusion. Le tableau I donne les valeurs de la constante de Verdet V pour la longueur d'onde 0,5461 μ. A la précision des mesures, la constante de Verdet est indépendante de la température dans l'intervalle exploré.

Tableau I. — *Constante de Verdet* V *des sels fondus pour la longueur d'onde* 0,5461 μ.

| | V (mn.gauss⁻¹.cm⁻¹). | Erreur possible. | Température (°C). | | V (mn.gauss⁻¹.cm⁻¹). | Erreur possible. | Température (°C). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiF....... | 0,013 | 0,0005 | 870-1 040 | $LiNO_3$..... | 0,011 | 0,0005 | 305-385 |
| NaF....... | 0,015 | 9,0015 | 1 000-1 015 | $NaNO_3$..... | 0,010 | 0,0005 | 325-385 |
| KF........ | 0,015 | 0,001 | 900-955 | $KNO_3$...... | 0,010 | 0,0005 | 345-390 |
| LiCl....... | 0,040 | 0,002 | 620-760 | $Li_2SO_4$..... | 0,017 | 0,0015 | 890-970 |
| NaCl...... | 0,045 | 0,002 | 810-900 | $Na_2SO_4$.... | 0,017 | 0,0015 | 930-965 |
| KCl....... | 0,035 | 0,002 | 780-835 | $K_2SO_4$..... | 0,014 | 0,0015 | 1 100 |
| LiBr...... | 0,067 | 0,002 | 545 | $Na_2WO_4$... | 0,018 | 0,001 | 740-790 |
| NaBr...... | 0,071 | 0,002 | 760-800 | $Na_3AlF_6$... | 0,013 | 0,0005 | 1 005-1 020 |
| KBr....... | 0,056 | 0,002 | 755-950 | KSCN..... | 0,036 | 0,0005 | 175-200 |
| KI........ | 0,094 | 0,003 | 690-740 | | | | |
| TlCl....... | 0,311 | 0,011 | 480 | | | | |
| $ZnCl_2$...... | 0,054 | 0,0015 | 320 | | | | |
| $HgCl_2$..... | 0,092 | 0,003 | 290 | | | | |
| $PbCl_2$..... | 0,329 | 0,012 | 530 | | | | |

Dans les études du pouvoir magnéto-optique, l'invariant à considérer ([2]) est la *rotativité molaire* $\Omega = [n/(n^2+2)^2][M/d]$ V, expression dans laquelle V est la constante de Verdet, $n$ l'indice de réfraction, M la masse molaire et $d$ la masse spécifique du corps étudié. Pour calculer les Ω des sels fondus, on a utilisé les indices de réfraction qui ont fait l'objet d'une étude séparée [([3]), ([4])] et l'on a emprunté les masses spécifiques à la littérature ([5]).

Le tableau II rassemble les résultats des calculs de Ω pour les valeurs extrêmes $t_0$ et $t_1$ de l'intervalle de température exploré. L'accroissement de Ω avec la température qui apparaît dans ce tableau, résulte en fait des variations de l'indice et de la masse spécifique.

TABLEAU II. — *Rotativité magnétique molaire des sels fondus pour la longueur d'onde* 0,5461 μ.
($\Omega_0$ et $\Omega_1$ calculées respectivement pour les températures $t_0$ et $t_1$).

| | $\Omega_0$ (mn.gauss$^{-1}$.cm$^2$). | $t_0$ (°C). | $\Omega_1$ (mn.gauss$^{-1}$.cm$^2$). | $t_1$ (°C). | Erreur possible. |
|---|---|---|---|---|---|
| LiF | 0,018 | 950 | – | – | 0,001 |
| NaF | 0,032 | 1 000 | – | – | 0,003 |
| KF | 0,045 | 900 | – | – | 0,004 |
| LiCl | 0,094 | 615 | 0,096 | 670 | 0,004 |
| NaCl | 0,149 | 820 | 0,154 | 890 | 0,008 |
| KCl | 0,155 | 800 | 0,162 | 890 | 0,008 |
| LiBr | 0,178 | 570 | – | – | 0,005 |
| NaBr | 0,261 | 780 | 0,268 | 830 | 0,008 |
| KBr | 0,273 | 770 | 0,284 | 850 | 0,010 |
| KI | 0,510 | 690 | 0,524 | 740 | 0,015 |
| TlCl | 0,718 | 470 | – | – | 0,020 |
| $ZnCl_2$ | 0,227 | 320 | – | – | 0,007 |
| $HgCl_2$ | 0,419 | 290 | – | – | 0,012 |
| $PbCl_2$ | 0,856 | 530 | – | – | 0,030 |
| $LiNO_3$ | 0,036 | 280 | 0,038 | 400 | 0,0015 |
| $NaNO_3$ | 0,039 | 320 | 0,040 | 370 | 0,002 |
| $KNO_3$ | 0,048 | 340 | 0,049 | 390 | 0,0025 |
| $Li_2SO_4$ | 0,081 | 880 | 0,083 | 1 000 | 0,008 |
| $Na_2SO_4$ | 0,106 | 920 | 0,109 | 1 020 | 0,010 |
| $K_2SO_4$ | 0,118 | 1 080 | 0,121 | 1 150 | 0,012 |
| $Na_2WO_4$ | 0,109 | 710 | 0,113 | 850 | 0,005 |
| $Na_3AlF_6$ | 0,118 | 1 000 | – | – | 0,005 |
| KSCN | 0,173 | 175 | – | – | 0,002 |

La constante de Verdet variant rapidement avec la longueur d'onde de la lumière, il en est de même de Ω (tableau III). Bien que le polarimètre utilisé permette la mesure de la constante de Verdet dans l'ultraviolet, le fait que l'indice de réfraction ait été obtenu par des méthodes visuelles a limité l'intervalle chromatique de Ω au spectre visible.

TABLEAU III. — *Variation de la rotativité magnétique molaire Ω des sels fondus à la température t en fonction de la longueur d'onde λ.*
(Ω exprimée en mn.gauss$^{-1}$.cm$^2$).

| | | λ(μ). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t$(°C). | 0,578. | 0,546. | 0,492. | 0,436. | 0,405. |
| NaCl | 830 | 0,134 | 0,150 | 0,189 | 0,248 | 0,302 |
| KCl | 808 | 0,138 | 0,157 | 0,200 | 0,265 | 0,331 |
| NaBr | 786 | 0,224 | 0,262 | 0,334 | 0,461 | 0,562 |
| KBr | 770 | 0,234 | 0,273 | 0,339 | 0,466 | 0,578 |
| $LiNO_3$ | 337 | 0,032 | 0,037 | 0,049 | 0,065 | 0,077 |
| $NaNO_3$ | 328 | 0,035 | 0,039 | 0,051 | 0,066 | 0,081 |
| $KNO_3$ | 345 | 0,043 | 0,048 | 0,062 | 0,080 | 0,099 |
| $Na_2SO_4$ | 920 | 0,093 | 0,106 | 0,130 | 0,173 | – |
| $Na_2WO_4$ | 790 | 0,102 | 0,111 | 0,135 | 0,183 | – |

L'examen du tableau II montre que, dans le cas des halogénures alcalins, des nitrates et des sulfates alcalins, l'action de l'anion l'emporte sur celle du cation. Ainsi, par exemple, le remplacement de $Na^+$ par $K^+$ se traduit par une augmentation de Ω de l'ordre de 0,010, alors que le remplacement de $F^-$ par $Cl^-$ donne un accroissement de Ω de l'ordre de 0,100, cet accroissement passant à 0,230 et 0,470 lorsqu'on remplace $F^-$ respectivement par $Br^-$ et $I^-$. On note que les rotativités des nitrates alcalins sont du même

ordre de grandeur que les rotativités des fluorures, les rotativités des sulfates alcalins étant comprises entre celles des chlorures et des fluorures. On remarque cependant la différence avec la réfractivité molaire ([3]), où les nitrates alcalins se plaçaient entre les bromures et les chlorures, et les sulfates alcalins au-dessus des bromures. Tout ceci suggère que dans le cas des sels comportant des cations sodium, ou potassium, il existe pour $\Omega$ des lois d'additivité approchées, c'est-à-dire qu'on peut séparer les rotativités magnétiques molaires en leurs composantes ioniques.

Ainsi d'une manière plus précise, en formant les différences entre les $\Omega$ des corps homologues (comportant, soit un anion, soit un cation commun), on a

$$[KCl] - [KF] = 0,110 \pm 0,012 \quad \text{et} \quad [NaCl] - [NaF] = 0,117 \pm 0,011;$$
$$[KBr] - [KF] = 0,228 \pm 0,014 \quad \text{et} \quad [NaBr] - [NaF] = 0,229 \pm 0,011;$$
$$[KCl] - [KNO_3] = 0,107 \pm 0,010 \quad \text{et} \quad [NaCl] - [NaNO_3] = 0,110 \pm 0,010;$$
$$[KCl] - \frac{1}{2}[K_2SO_4] = 0,096 \pm 0,014 \quad \text{et} \quad [NaCl] - \frac{1}{2}[Na_2SO_4] = 0,096 \pm 0,013;$$

ce qui montre que la différence des contributions à la rotativité magnétique de chacune des paires d'anions considérées se maintient constante lorsqu'on remplace $K^+$ par $Na^+$. Par contre, dans le cas où le cation associé est $Li^+$, on constate des déviations importantes. Ainsi, par exemple, on voit que

$$[LiCl] - [LiF] = 0,076 \pm 0,005 \quad \text{et} \quad [LiBr] - [LiF] = 0,160 \pm 0,006,$$

ce qui montre, par comparaison avec les couples homologues contenant, soit $K^+$, soit $Na^+$ que l'introduction de l'ion $Li^+$ a réduit plus fortement la contribution à la rotativité magnétique des ions $Cl^-$ et $Br^-$ que celle de l'ion $F^-$.

La rotativité magnétique étant une fonction de la polarisabilité des ions, il est normal qu'on retrouve des phénomènes déjà révélés par l'étude de la réfractivité, à savoir qu'un cation petit possédant un champ élevé polarise fortement les anions avoisinants et qu'en retour des anions exercent une contre-polarisation sur des cations plus gros et relativement déformables. [L'étude théorique de la réfractivité des *cristaux* ioniques ([6]) montre d'ailleurs que l'action de polarisation exercée par les cations sur les anions l'emporte sur celle exercée en retour par les anions sur les cations.] Le fort abaissement de la rotativité magnétique molaire des sels fondus contenant l'ion $Li^+$ met nettement en évidence l'action polarisante d'un cation petit possédant un champ élevé sur les gros anions déformables tels que $Cl^-$ et $Br^-$.

On constate enfin que les rotativités magnétiques des sels fondus sont du même ordre de grandeur ou légèrement plus faibles que celles obtenues à partir des solutions aqueuses diluées ([7]), sauf dans le cas des sels de lithium où la solvatation de l'ion $Li^+$ conduit à des rotativités nettement plus grandes en solution aqueuse.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 634.

(2) R. DE MALLEMANN, J. *Phys. Rad.*, 7, nº 10, 1926, p. 295-315.

(3) J. ZARZYCKI et F. NAUDIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1282.

(4) *Nota*. — La mesure de l'indice de réfraction de KI fondu faite postérieurement à la Note (3) a conduit à la formule $n = 1{,}554 - 18 . 10^{-5} (t - 690)$ valable entre 690 et 740°C pour la longueur d'onde 0,5461 μ.

(5) *Cf.* bibliographie indiquée dans (3).

(6) S. S. BATZANOV et L. N. MAZALOV, *Izvestia Sibirskogo Otdelenia Akademi Nauk S.S.R.*, nº 5, 1961, p. 46-50.

(7) OKAZAKI, cité dans LANDOLT-BORNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie*, I, 1, 1950, p. 426-427.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain,*
*52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pyrolyse de* $N_3H$ *et* $N_3D$ *dans les ondes de choc. Observation de deux nouvelles bandes du radical* ND. Note de MM. **Guy Pannetier, Pierre Goudmand**, M^lle^ **Odile Dessaux** et M. **Henri Guénebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Le passage d'une onde de choc dans l'acide azothydrique s'accompagne d'une luminescence très intense dont l'analyse cinématographique et spectroscopique a été effectuée. Une caméra enregistreuse a permis d'établir la vitesse de propagation de l'onde incidente et d'observer les phénomènes lumineux discontinus qui se produisent à la suite de celle-ci. La durée totale de la luminosité après le passage de l'onde est de $2,5.10^{-2}$ s. Le spectre de cette onde de choc réalisée pour un rapport des pressions $\sim$ 300 nous a permis de mettre en évidence deux nouvelles transitions dont les branches Q dégradées vers le rouge ont été mesurées à 3 391,1 Å (29 480 $cm^{-1}$) et 3 398,7 Å (29 414 $cm^{-1}$).

La pyrolyse de l'acide azothydrique dans une onde de choc a été étudiée par trois d'entre nous ([1]). L'émission de la séquence $v' - v'' = 0$ du système triplet de NH a été observée avec une nouvelle transition (3,3) à 3 402 Å. Le déplacement isotopique a été mis en évidence à partir de $N_3D$, la bande (3,3) de ND se situant à 3 383 Å. De plus, un fond continu apparaissant à partir de 4 200 Å a été attribué au radical $NH_2$. Ces résultats ont été acquis avec un tube de choc dans lequel le rapport des pressions employées varie entre 20 et 70.

Il nous a semblé intéressant de reprendre les expériences précédentes en augmentant le rapport des pressions jusqu'à environ 300 [la pression du gaz expérimental ($N_3H$ ou $N_3D$) $\sim$ 10 mm de mercure, celle du gaz porteur (hydrogène ou hélium) $\sim$ 4 kg/cm²]. Le tube de choc est en verre pyrex épais (5 mm) de caractéristiques suivantes : longueur de la chambre haute pression, 80 cm; longueur de la chambre basse pression, 180 cm.

Les spectres sont enregistrés axialement à travers une plaque de quartz avec un spectrographe Hilger « Medium Quartz » E 498 sur plaques Kodak $O_a0$.

Une caméra à tambour enregistreur Oscillo-gallus type 178 est placée perpendiculairement à l'axe et en bout du tube. Elle permet l'étude dans le temps de l'ensemble des phénomènes lumineux sur une distance de 35 cm à partir de l'extrémité du tube. Des films Kodak Royal X Pan sont employés.

Résultats expérimentaux et spectres. — *Caméra enregistreuse.* — Elle est utilisée avec des vitesses de rotation comprises entre 2 000 et 8 000 t/mn correspondant à des déplacements du film de 20 à 80 m/s. La vitesse de l'onde de choc incidente a été mesurée : celle-ci varie entre 2 500 et 3 000 m/s pour les ondes de choc suivantes : $He-N_3D$, $H_2-N_3H$, $H_2-N_3D$, ou entre 9 et 11 machs, en considérant la constante $\gamma = 1,25$ pour $N_3H$ et $N_3D$ ([2]).

A la suite de l'onde incidente puis de l'onde réfléchie, on remarque une très lente expansion des gaz incandescents, suivie de compressions de vitesses beaucoup plus rapides (comprises entre 150 et 700 m/s) à des intervalles sensiblement constants. A chacune de ces compressions, il faut noter une augmentation importante de la luminosité totale des gaz.

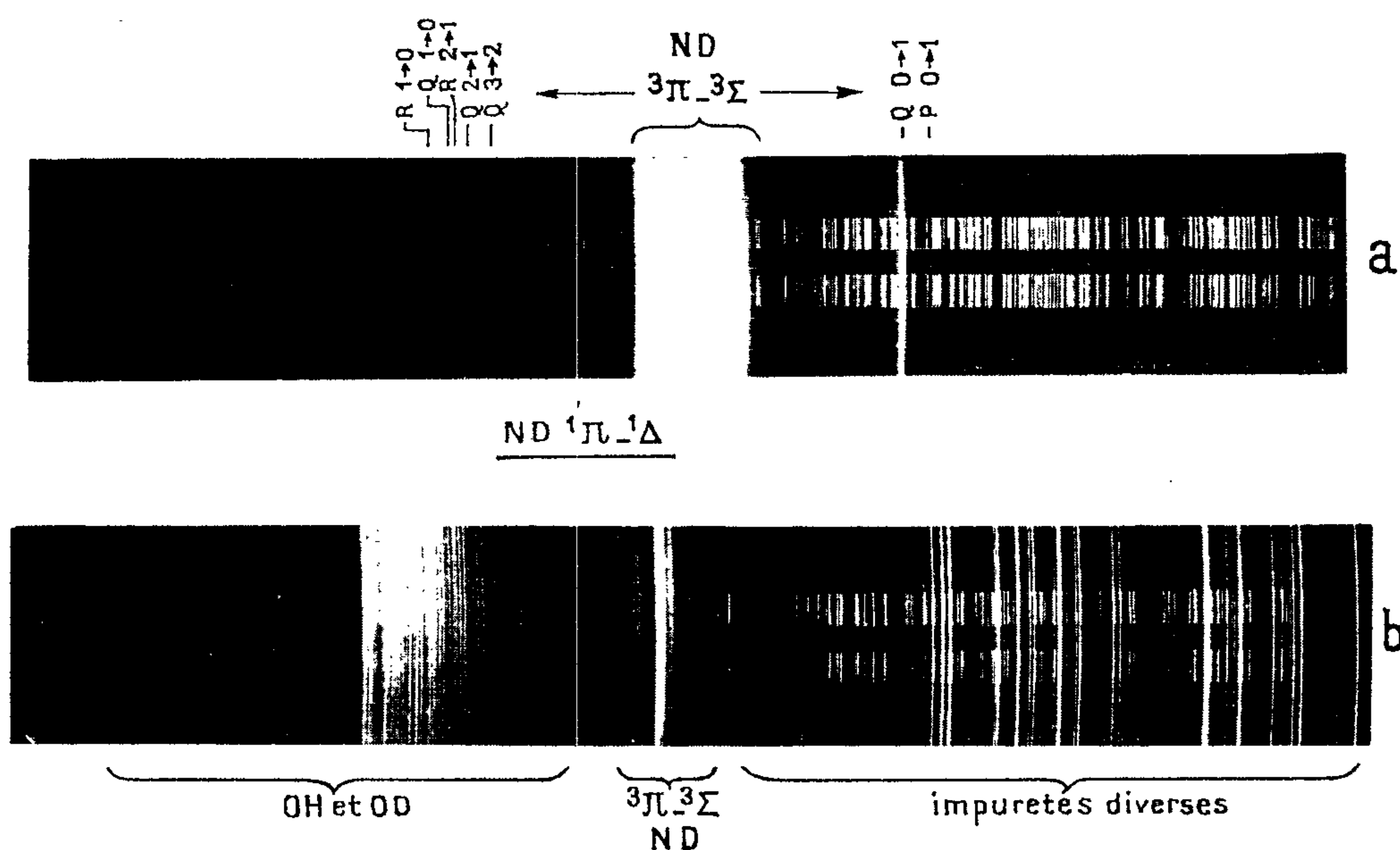



Fig. 1.

*a*. Flamme atomique azote — $N_3D$.
*b*. Pyrolyse de $N_3D$ dans le tube de choc.
Spectre pris avec la superposition de 16 ondes.

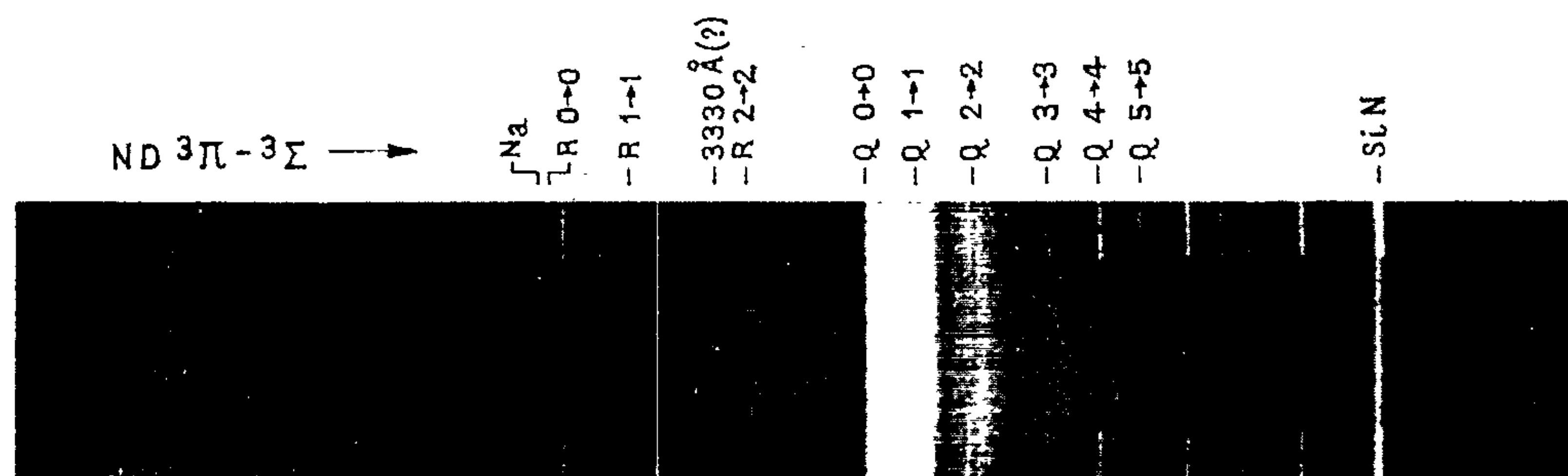



Fig. 2. — Séquence $v' - v'' = 0$ du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de ND observée par décomposition de $N_3D$ dans des ondes de choc.

La période en est de $4.10^{-3}$ s avec l'hydrogène comme gaz porteur; en substituant l'hélium à ce dernier, cette période semble légèrement plus grande : de l'ordre de $5.10^{-3}$ s.

Ce phénomène, dont l'allure apparaît générale dans les ondes de choc à travers les gaz endothermiques ($ClO_2$, $CH_2N_2$) s'atténue dans le temps. Dans tous les cas, la durée de la luminosité à l'extrémité du tube est comprise entre 2 et $2,5.10^{-2}$ s pour chaque onde de choc.

*Spectres.* — Il faut enregistrer la superposition de 16 ondes avec une fente large de 0,01 mm, pour obtenir des spectres d'intensité satisfaisante. Les raies ou faibles bandes dues aux impuretés pouvant entraîner des confusions quant à l'attribution de certaines émissions, nous avons systématiquement comparé les spectres suivants (gaz expérimentaux) : argon pur, $N_3H$ et $N_3D$. D'autre part, il nous est apparu utile de confronter les spectres obtenus par décomposition de $N_3H$ ou $N_3D$ dans une onde de choc à ceux obtenus par réaction de $N_3H$ [3] ou $N_3D$ avec l'azote atomique.

Le spectre de la pyrolyse de $N_3H$ est identique à celui observé précédemment [1] (émission des bandes de NH et de OH). Seul le fond continu attribué à $NH_2$ disparaît du fait du renforcement des ondes de choc.

Avec $N_3D$, il nous est possible d'observer des émissions inconnues jusqu'ici :

| | | | |
|---|---|---|---|
| R : | 0,0 à 3.302,5 Å, | 1,1 à 3.316,3 Å, | 2,2 à 3.334 Å; |
| Q : | 0,0 à 3.354,1 Å, | 1,1 à 3.363,5 Å, | 2,2 à 3.372,8 Å. |

Nous avons pu mesurer avec plus de précision la tête (Q) de la bande 3,3 à 3 382,8 Å $\pm$ 0,1, soit 29 553 $cm^{-1}$ dans le vide.

La concordance entre cette valeur et celle calculée à partir des constantes indiquées par l'un d'entre nous [4] : 29 560 $cm^{-1}$ est donc satisfaisante.

Deux nouvelles bandes dégradées vers le rouge respectivement à 3 391,1 Å (29 480 $cm^{-1}$) et 3 398,7 Å (29 414 $cm^{-1}$) ont été attribuées aux branches Q des bandes 4,4 et 5,5 pour lesquelles les constantes vibrationnelles de la molécule NH laissent prévoir les valeurs : 29 482 et 29 406 $cm^{-1}$.

D'autre part, le passage d'une onde de choc dans $N_3D$ entraîne l'émission intense du système $^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH malgré l'étanchéité de l'appareil. En outre, nous n'avons pas noté de différences sensibles sur les intensités relatives des bandes de OH et de ND en substituant l'hélium à l'hydrogène comme gaz porteur. Dans les deux cas les bandes de OD sont émises faiblement par rapport à celles de OH. Ce fait est curieux puisque nous n'avons pas cherché à éliminer la vapeur de $D_2O$ du $N_3D$ préparé.

A 3 330 Å une émission à structure de raie d'origine inconnue a été mise en évidence. Celle-ci n'apparaît ni avec l'argon seul ni avec $N_3H$.

Le spectre de la flamme atomique d'azote sur $N_3D$ présente beaucoup d'analogie avec celui obtenu par H. Guénebaut sur $N_3H$ : présence des séquences $v' - v'' = +1$, $v' - v'' = 0$, $v' - v'' = -1$ de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de ND. Les branches R et Q des bandes $v' - v'' = +1$ apparaissent, seule la branche Q de la bande 3,2 récemment identifiée [4], y figure avec structure rotationnelle bien résolue.

Dans la séquence $v' - v'' = 0$, la branche Q de la bande 3,3 à 3 382,8 Å est présente contrairement aux observations faites dans la flamme : hydrogène atomique-$N_3D$.

En outre, les systèmes $^1\Pi - {}^1\Delta$ de ND, $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de $N_2$ et quelques bandes de NO ont été identifiées. Par contre, toute émission de OH [impureté nécessairement présente dans l'azote commercial (5)] est absente.

Il est intéressant de remarquer les différences entre ces deux spectres :

*a.* dans l'onde de choc, l'excitation vibrationnelle semble plus intense pour la séquence $v' - v'' = 0$. Par contre, les bandes latérales ne sont pas, ou sont très faiblement émises. La présence de OH pour la séquence $v' - v'' = +1$, et d'impuretés diverses pour la séquence $v' - v'' = -1$, ne permet pas de préciser de façon absolue ce dernier point;

*b.* le système $^1\Pi - {}^1\Delta$ de ND émis d'une façon relativement intense dans la flamme atomique n'apparaît absolument pas dans les ondes de choc. L'absence de ce dernier semble confirmer son origine secondaire dans la flamme (6).

Conclusion. — L'émission sélective de niveau vibrationnel de ND par rapport à NH a été interprétée comme un effet de température (4). Cette explication ne suffit pas, à notre avis, pour rendre compte de la non-excitation des niveaux 4 et 5 de l'état $^3\Pi$ de NH (le niveau 3 correspondant étant très difficilement observable), ces mêmes niveaux étant obtenus dans le cas de ND. De plus, il nous semble qu'il faut aussi envisager l'effet de perturbation des états $^3\Pi$ de NH et de ND qui n'interviendrait pas de façon identique pour ces deux molécules permettant une excitation plus faible de la seconde.

(1) H. Guénebaut, G. Pannetier et P. Goudmand : *a. Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1166; *b. Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 80.

(2) I. Hajal, J. Combourieux et H. Guénebaut, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 941.

(3) H. Guénebaut, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2778.

(4) H. Guénebaut, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 962.

(5) P. Goudmand, G. Pannetier, O. Dessaux et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 422.

(6) H. Guénebaut et M. Latour, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 970.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris* et *Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences de Reims.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le calcul du transfert de rayonnement en fluorescence X. L'effet de matrice. L'équation de transfert.* Note (*) de M. **Michel Renaud**, présentée par M. Jean Wyart.

La notion de luminance énergétique appliquée au rayonnement de fluorescence X émis, dans une direction déterminée, par un échantillon constitué de N éléments, permet grâce à la définition d'un coefficient d'émission massique, de trouver l'équation différentielle à laquelle obéit la suite de transferts de rayonnement qui se produit au sein de l'échantillon.

Si l'on excite le spectre X caractéristique d'un élément contenu dans un corps composé ou dans un mélange, à l'aide d'un rayonnement X convenable, il est bien connu que le flux du rayonnement de fluorescence recueilli n'est pas une fonction simple de la concentration relative des éléments constitutifs de l'échantillon, ni de leurs coefficients d'affaiblissement. En effet, le rayonnement émis par un élément de numéro atomique Z est réabsorbé, et à son tour, il peut induire par transfert d'énergie un rayonnement « secondaire », de fluorescence, de plus grande longueur d'onde, lequel apporte sa contribution aux spectres des éléments de numéros atomiques plus petits que Z. Ce phénomène est appelé couramment « effet de matrice ».

Gillam et Heal [1], Beattie et Brissey [2] et Sherman [3] ont été les premiers à proposer un traitement théorique de cet effet. Sherman [4] en donna, pour un échantillon contenant trois éléments, une solution à laquelle se réfèrent actuellement tous les expérimentateurs. Désirant généraliser la formulation de Sherman, nous avons été amené à constater que le problème mathématique traité par cet auteur ne correspondait pas exactement au problème physique qu'il voulait décrire, et que, de plus, pour une suite de $n$ transferts, une erreur de calcul entraînait la division du résultat généralisé de Sherman, par $2^{n-1}$. Comme pour $n \geq 3$, son mode de raisonnement devient particulièrement lourd, nous avons adopté un autre point de vue, inspiré par les méthodes de transferts qu'on rencontre en astrophysique.

1. *Hypothèses de calcul.* — Soit un échantillon massif homogène, de surface plane infinie et d'épaisseur semi-infinie, composé de $n$ éléments de numéros atomiques $Z_1 > \ldots > Z_n$, et de concentrations relatives (en poids) $c_1, \ldots, c_n$ telles que $\sum_j c_j = 1$.

La surface de cet échantillon est éclairée par un rayonnement X *parallèle* et d'*extension infinie*, supposé monochromatique de longueur d'onde $\lambda_0$ inférieure à la limite d'absorption K de l'élément $Z_1$. La direction de propagation de ce rayonnement forme, avec la normale extérieure à la

surface de l'échantillon, un angle $\theta'$, toujours compris entre $\pi/2$ et $\pi$, fixé une fois pour toutes, tel que $\xi' = \cos\theta' \leqq 0$.

Afin de n'étudier que l'émission K de fluorescence, le numéro atomique $Z_i$, des différents éléments sera tel que, pour tout $i$, on ait $22 \leqq Z_i \leqq 50$, le spectre K de ces éléments (de Ti à Sn) étant considéré comme uniquement constitué par le doublet $K\alpha$, repéré par sa longueur d'onde moyenne $\lambda_i$. De plus, pour qu'il y ait transfert du rayonnement de fluorescence $\lambda_i$ de $Z_i$ à l'élément $Z_j$, il faut non seulement que $Z_i > Z_j$, mais que $\lambda_i$ soit toujours inférieure à la limite d'absorption $K_j$ de $Z_j$. Ces restrictions ne sont d'ailleurs faites que pour alléger l'écriture, car il est facile de s'en affranchir par un classement convenable des longueurs d'onde $\lambda_i$ et des limites d'absorption $K_i$.

Dans le domaine de numéros atomiques fixé ci-dessus, la section efficace de diffusion étant très faible devant celle d'absorption photoélectrique, les coefficients massiques d'affaiblissement seront identifiés avec les coefficients massiques d'absorption photoélectrique. Désignant par $\mu_i$ le coefficient massique d'absorption photoélectrique de l'échantillon pour la longueur d'onde $\lambda_i$, par $\mu_i^j$ le coefficient massique d'absorption photoélectrique de l'élément $Z_j$ pour la même longueur d'onde, on a, entre $\mu_i$ et $\mu_i^j$ la relation évidente

$$\mu_i = \sum_j c_j \mu_i^j \qquad \text{pour} \quad j = 1 \text{ à } n.$$

Enfin, nous appellerons $x$ la distance séparant un point de l'échantillon de la surface de cet échantillon, prise comme origine ($x \geqq 0$), $\theta$ l'angle formé par la direction de propagation d'un rayonnement avec la normale extérieure à cette surface, $\xi$ la valeur de $\cos\theta$ qui, selon la direction de propagation, sera positive, nulle ou négative.

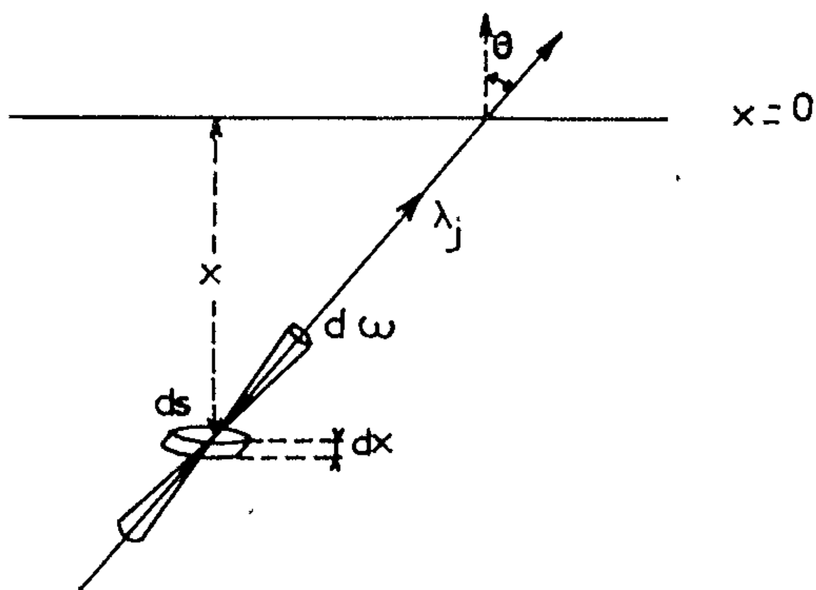
2. *Les deux luminances* $L_j^+(x, \xi)$ *et* $L_j^-(x, \xi)$ [5]. — Considérons une direction de propagation D définie par l'angle $\theta$ qu'elle forme avec la normale extérieure à la surface de l'échantillon. Si D est dirigée vers l'extérieur de l'échantillon, $\theta$ sera compris entre o et $\pi/2$ et, par suite, $\xi = \cos\theta$ sera positif ou nul. Si D est dirigée vers l'intérieur de l'échantillon, alors $\xi$ sera négatif ou nul.

Nous proposant de déterminer la luminance du rayonnement $\lambda_j$ à la surface de l'échantillon, il importe de bien distinguer le sens de propagation de ce rayonnement. Un rayonnement se propageant dans la direction de la normale extérieure sera caractérisé par le $\xi \geqq 0$ associé à cette direction, et par sa luminance $L_j(x, \xi)$ à la cote $x$. Nous mettrons en évidence ces deux caractères en écrivant la luminance sous la forme $L_j^+(x, \xi)$, rappelant ainsi que ce rayonnement se propage vers les $\xi \geqq 0$. De même, pour un rayonnement se dirigeant vers l'intérieur de l'échantillon où $\xi \leqq 0$, nous écrirons la luminance $L_j^-(x, \xi)$.

3. *Le coefficient d'émission massique* $\overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)$. — Soit un petit élément de volume de forme cylindrique (*fig.* 1) dont la génératrice est parallèle à une direction D. Ce volume élémentaire $dV$, au sein de l'échantillon, sera défini par sa section $dS$ parallèle à la surface de l'échantillon, par sa cote $x$ et sa hauteur $dx$.

Il va être le siège d'un transfert radiatif sous l'action du rayonnement $\lambda_i$ qui y pénètre en excitant le rayonnement caractéristique $\lambda_j$ de l'élément $Z_j$, si $\lambda_i$ est assez petit devant $\lambda_j$.

Si nous définissons un coefficient d'émission massique $\overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)$ par le flux d'énergie $\lambda_j$ émis sous l'action de $\lambda_i$ par unité de volume et par unité d'angle solide, nous pourrons écrire pour l'expression du flux induit par $dV$ dans l'angle solide élémentaire $d\omega$ dirigé selon $\xi$ : $\overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)\, dS\, dx\, d\omega$, la notation $\pm$ permettant de distinguer le sens de l'émission par rapport à la normale extérieure.




4. *L'équation de transfert* [(6), (7)]. — En dehors de cette émission induite, $dV$ est aussi le siège d'une absorption. Si $L_j^{\pm}(x \pm dx, \xi)$ désigne la luminance de la surface élémentaire par laquelle pénètre le rayonnement $\lambda_j$, le flux d'énergie absorbée lors de la traversée effective de $dV$ vaut

$$\mu_j L_j^{\pm}(x \pm dx, \xi)\, dS\, (\pm \xi)\, d\omega\, dx/(\pm \xi),$$

$\mu_j$ étant le coefficient d'absorption massique de l'échantillon pour la longueur d'onde $\lambda_j$, $dx/(\pm \xi)$ le trajet réel du rayonnement dans $dV$.

Les flux d'énergie étant des grandeurs physiques sont toujours positifs; c'est pour respecter ce caractère que $\xi$ est précédé d'un signe tel que $\pm \xi \geqq 0$, ce signe étant d'ailleurs le même que celui attaché à la luminance.

$L_j^{\pm}(x, \xi)$ désignant toujours la luminance de la surface élémentaire par laquelle sort le rayonnement $\lambda_j$, le flux d'énergie émis par $dS$ dans $d\omega$ s'écrira : $L_j^{\pm}(x, \xi)\, dS\, (\pm \xi)\, d\omega$, et celui pénétrant dans $dV$ par $dS$ et $d\omega$ : $L_j^{\pm}(x \pm dx, \xi)\, dS\, (\pm \xi)\, d\omega$.

Faisons le bilan de ce qui entre et de ce qui sort de $dV$, nous obtenons

$$[L_j^{\pm}(x, \xi) - L_j^{\pm}(x \pm dx, \xi)]\, dS\, (\pm \xi)\, d\omega$$
$$= [-\mu_j L_j^{\pm}(x \pm dx, \xi) + \overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)]\, dS\, (\pm \xi)\, d\omega\, dx/(\pm \xi).$$

En simplifiant et faisant tendre $dx$ vers zéro, cette expression conduit à l'équation de transfert

$$\xi \frac{dL_j^{\mp}(x, \xi)}{dx} = \mu_j L_j^{\mp}(x, \xi) - \overline{L}_{ij}^{\mp}(x, \xi).$$

Cette équation est identique à celle rencontrée en astrophysique, dans le traitement du problème de Milne, et à celle établie par Placzek et Seidel (8) pour traiter la distribution stationnaire des neutrons dans un milieu qui les diffuse isotropiquement.

Dans une prochaine publication, nous donnerons sa solution qui nous permet de calculer la luminance de la surface de l'échantillon, dans une direction et pour une longueur d'onde données, en tenant compte, d'une part, du rayonnement incident $\lambda_0$ en faisceau parallèle, d'autre part, de tous les rayonnements en faisceaux divergents induits au sein de l'échantillon, pour tout $i$ tel que $\lambda_i < \lambda_j$.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) E. Gillam et H. T. Heal, *Brit. J. Appl. Phys.*, 3, 1952, p. 353.

(2) H. J. Beattie et R. M. Brissey, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 980.

(3) J. Sherman, *A.S.T.M.*, Spec. Tech., n° 157, 1954, p. 27.

(4) J. Sherman, *Spectr. Acta*, 7, 1955, p. 283.

(5) La luminance énergétique L d'une source non ponctuelle est, par définition, le flux d'énergie émis par cette source, rapporté à son unité d'aire et par unité d'angle solide. Si la source a une surface $dS$ et rayonne dans l'angle solide $d\omega$, dont la direction moyenne fait un angle $\theta$ avec la normale à $dS$, le flux d'énergie émis par cette source vaut $L\, d\omega\, dS \cos\theta$. Il s'exprimera, par exemple, en nombre de photons par centimètre carré, par stéradian et par seconde.

(6) S. Chandrasekhar, *Radiative transfer*, Oxford University Press, 1950.

(7) V. Kourganoff, *Basic methods in transfer problems*, Oxford University Press, 1952.

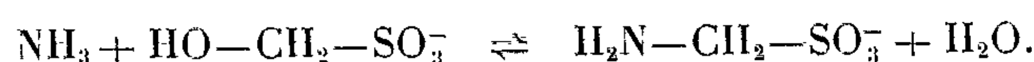
(8) G. Placzek et W. Seidel, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 550.

(*Laboratoire de Chimie physique, Centre d'Orsay.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de la réaction de l'ammoniac avec le dérivé bisulfitique du formol.* Note (*) de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Marcel Delépine.

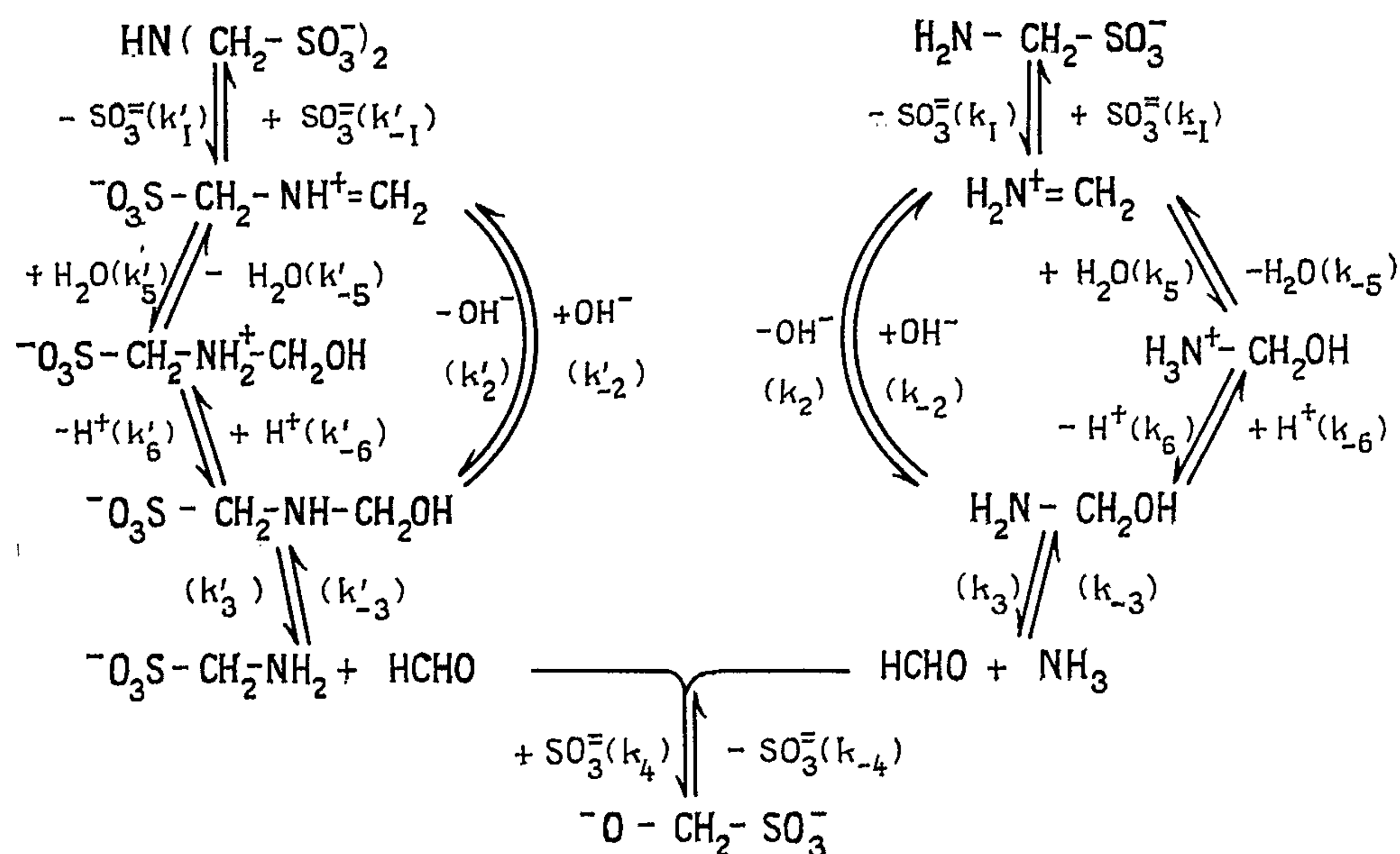
La formation d'aminométhanesulfonate de sodium à partir d'ammoniac et de dérivé bisulfitique du formol est précédée de la décomposition de ce dérivé en formol et sulfite et passe par l'intermédiaire d'un ion carbonium $H_2N^+=CH_2$, sensible à l'action des réactifs nucléophiles $H_2O$; $OH^-$, $SO_3^=$ et $R—NH_2$.

Les dérivés aminosulfonés du formol sont connus depuis longtemps [(1), (2), (3)]. Cependant, le mécanisme de leur formation à partir d'ammoniac et de dérivé bisulfitique du formol n'avait pas encore été étudié. Cette combinaison se produit suivant un mécanisme beaucoup plus complexe que ne le laisse prévoir la réaction globale



$$NH_3 + HO—CH_2—SO_3^- \rightleftharpoons H_2N—CH_2—SO_3^- + H_2O.$$

La vitesse de cette réaction est, en effet, fortement ralentie par la présence de sulfite libre; cette influence interdit de penser à une simple substitution bimoléculaire et oblige à admettre une décomposition préalable en formol et sulfite. On peut alors formuler l'hypothèse d'un mécanisme de réaction plus compliqué qui représente convenablement les résultats expérimentaux :




La partie droite de ce schéma représente la décomposition de l'aminométhanesulfonate ainsi d'ailleurs que sa formation à partir d'ammoniac et de dérivé bisulfitique. Les concentrations des produits intermédiaires

étant très petites, le calcul indique que la vitesse de la réaction globale sera donnée par l'expression

$$\frac{-d\,(\mathrm{H_2N{-}CH_2SO_3^-})}{dt} = k_1 \left[ \frac{1}{1 + \mathrm{B}\,(\mathrm{SO_3^=}) + \mathrm{C}\,(\mathrm{NH_4^+})} \right] \times \left[ (\mathrm{H_2N{-}CH_2SO_3^-}) - \frac{1}{\mathrm{K}_e}\,(\mathrm{NH_3})\,(\mathrm{HOCH_2SO_3^-}) \right],$$

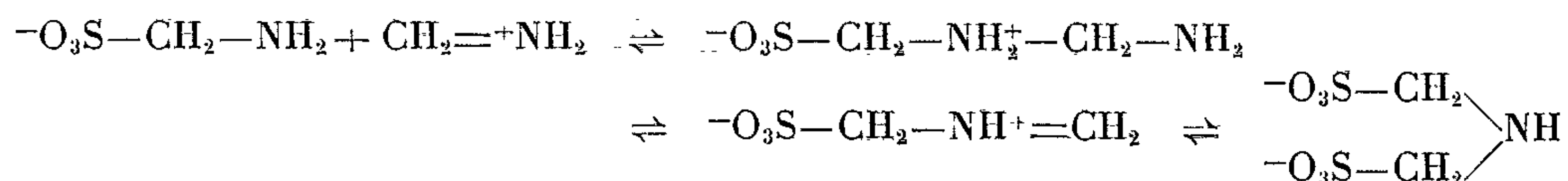
$K_e$ étant la constante de l'équilibre entre aminométhanesulfonate d'une part, et dérivé bisulfitique et ammoniac, d'autre part. Nous avons contrôlé que cette loi de vitesse était vérifiée dans les deux sens de la réaction. La valeur de la constante B dépend du pH de travail; en admettant que l'ion carbonium $H_2N^+{=}CH_2$ peut réagir avec les composés $H_2O$, $OH^-$ et $SO_3^=$, on montre que la valeur de la constante B est liée à la teneur en ions $OH^-$ par la relation

$$\frac{1}{\mathrm{B}} = \frac{k_5}{k_{-1}} + \frac{k_2}{k_{-1}}\,(\mathrm{OH^-}).$$

On observe effectivement une variation linéaire de l'inverse de B avec la concentration en ions hydroxyles. Le dernier terme du dénominateur représente l'influence des ions $NH_4^+$; la valeur calculée du coefficient C est 0,75. Ce terme était pratiquement nul dans nos expériences en solution diluée; des essais de vérification en solution concentrée (1 mole/l) ont été négatifs; il faut cependant remarquer que l'effet attendu était petit par rapport aux perturbations causées par le grand accroissement de force ionique que les expériences comparatives ne compensent qu'approximativement.

Les expériences faites pour vérifier l'existence possible d'autres chemins de réaction conduisant de l'aminométhanesulfonate à l'hydroxyméthanesulfonate ont été négatives.

L'iminométhanesulfonate se décompose par un schéma analogue (représenté dans la partie gauche) en donnant une molécule d'aminométhanesulfonate et une molécule d'hydroxyméthanesulfonate. Son étude a mis en évidence une réaction intéressante :



$$^-\mathrm{O_3S{-}CH_2{-}NH_2} + \mathrm{CH_2{=}^+NH_2} \rightleftharpoons {}^-\mathrm{O_3S{-}CH_2{-}NH_2^+{-}CH_2{-}NH_2} \rightleftharpoons {}^-\mathrm{O_3S{-}CH_2{-}NH^+{=}CH_2} \rightleftharpoons (^-\mathrm{O_3S{-}CH_2})_2\mathrm{NH}$$

On vérifie ainsi que l'ion carbonium $NH_2^+{=}CH_2$ peut être attaqué aussi bien par les amines que par l'eau, le sulfite ou les ions $OH^-$.

La réaction de décomposition du nitrilo-triméthanesulfonate $N\,(CH_2{-}SO_3^-)_3$ se produit à une vitesse trop lente pour pouvoir être étudiée en présence des réactions précédentes; il est probable qu'elle s'effectue suivant un mécanisme analogue.

Les acides aminosulfoniques correspondants réagissent différemment aux bas pH. C'est ainsi que l'acide aminométhanesulofnique est très stable

en milieu acide chlorhydrique 0,1 N tandis que les deux autres composés y sont rapidement détruits.

Les résultats obtenus par cette étude confirment que certaines réactions de condensation du formol et de l'ammoniac ou des amines font intervenir des ions carboniums [([4]), ([5]), ([6])] et précisent la sensibilité de deux de ces ions à divers réactifs nucléophiles. Quelques-unes des constantes de vitesse et d'équilibre de ces réactions élémentaires ont pu être déterminées à la température de 20° grâce à des méthodes de dosage déjà décrites ([6])

$$k_1 = 6,8.10^{-5}\,\mathrm{s}^{-1}; \qquad \frac{k_2}{k_{-1}} = 40,5; \qquad \frac{k_3}{k_{-1}} = 2,7.10^{-4}\,\mathrm{m.l^{-1}};$$

$$k'_1 = 2,03.10^{-5}\,\mathrm{s}^{-1}; \qquad \frac{k'_2}{k'_{-1}} = 320; \qquad \frac{k'_3}{k'_{-1}} = 2,4.10^{-3}\,\mathrm{m.l^{-1}};$$

$$K_e = \frac{(NH_3)(HOCH_2SO_3^-)}{(H_2N-CH_2SO_3^-)} = 1,36.10^{-3};$$

$$K'_e = \frac{(H_2NCH_2SO_3^-)(HOCH_2SO_3^-)}{[HN(CH_2SO_3^-)_2]} = 2,60.10^{-3}.$$

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) K. REINKING et E. DEHNEL, *Ber.*, 38, 1905, p. 1077.

([2]) CHEM. FABR. V. HEYDEN, D. R. P., 216.072, *Central Bl.*, 1909, (II), p. 1908.

([3]) F. RASCHIG et W. PRAHL, *Ann.*, 448, 1926, p. 283.

([4]) E. C. WAGNER, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1862.

([5]) T. STEWART et W. BRADLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4172.

([6]) P. LE HÉNAFF, *Ann. chim.*, (13), 7, 1962, p. 367-396.

*(Conservatoire National des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Application de l'électrode poreuse bipolaire à des processus d'électrolyse couplés.* Note (*) de M. **Witold Tomassi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Présentation d'un dispositif permettant de poursuivre deux processus d'électrolyse simultanés, grâce à une électrode bipolaire ayant des propriétés adsorbantes. Les résultats obtenus se caractérisent par une diminution très importante de la consommation d'énergie électrique par unité de masse du produit d'électrolyse.

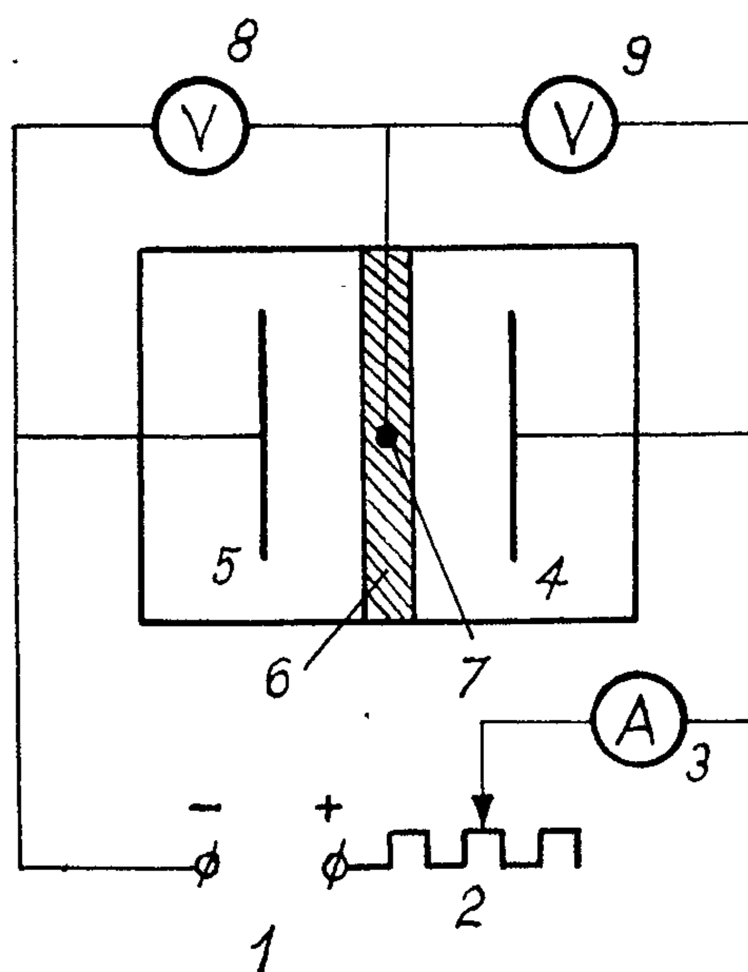
Conformément au principe déjà décrit [(1) à (4)] de couplage des processus d'électrolyse grâce aux électrodes poreuses adsorbantes, nous donnons dans la figure 1 le dispositif expérimental mettant en jeu une électrode poreuse. On constitue ainsi deux électrolyseurs alimentés par une même source de courant. L'électrode poreuse, en charbon actif (6, *fig.* 1), constitue une électrode bipolaire comportant une face cathodique dans un électrolyseur et une face anodique dans l'autre. Nous choisissons les processus d'électrolyse dans chaque électrolyseur de telle manière que les cations et les anions, tendant à s'adsorber sur les faces correspondantes de l'électrode bipolaire, se recombinent en donnant de l'eau dans l'électrode poreuse elle-même. La différence de potentiel aux bornes 4 et 5 (*fig.* 1), de l'électrolyseur est fortement abaissée.

Dans le dispositif expérimental (*fig.* 1), on a étudié l'influence sur le travail de l'électrode, de paramètres tels que l'intensité, la densité du courant, la température, l'épaisseur de l'électrode poreuse et la qualité du matériau dont elle avait été construite. Cette électrode a travaillé régulièrement sous des densités du courant appliquées allant jusqu'à 2 500 $A/m^2$ (mesurées sur la surface extérieure géométrique). Dans une expérience, la tension de l'électrode poreuse, par rapport à une électrode de dépôt, était par exemple de 0,23 V pour 500 $A/m^2$ et de 0,67 pour 1500 $A/m^2$ à la température de 20°C, l'épaisseur de l'électrode poreuse étant de 8 mm. L'accroissement de la température diminue les pertes en tension sur l'électrode [tensions mesurées par les voltmètres 8 et 9 (*fig.* 1), par l'intermédiaire d'une sonde en platine 7.

Nous avons pu ainsi, par exemple, faire les expériences suivantes :

*Électrolyse simultanée du sulfate de cuivre et de l'acide chlorhydrique.* — La solution de sulfate renfermait 120 g $CuSO_4.5H_2O$ et 50 g $H_2SO_4$ par litre, la solution d'acide chlorhydrique était à 10 %. On a poursuivi l'électrolyse d'une manière continue, à la température de 32°C, sous une différence de potentiel de 2,5 V entre les électrodes de dépôt 4 et 5 (*fig.* 1). La densité du courant étant de 100 $A/m^2$ à la cathode, de 500 $A/m^2$ à l'anode, et de 175 $A/m^2$ sur l'électrode poreuse. Le rendement en cuivre à la cathode était de 100 % et celui du chlore à l'anode, de 90 %. La production de 1 kg de cuivre et de 1,05 kg de chlore a consommé au total 2,11 kWh.

*Électrolyse simultanée du sulfate de zinc et de l'acide chlorhydrique.* — La solution de sulfate contenait 330 g $ZnSO_4.7H_2O + 50$ g $H_2SO_4$ par litre et l'acide chlorhydrique était aussi à 10 %. On a poursuivi l'électrolyse d'une manière continue, à la température de 50°C, sous une différence de potentiel globale de 3,6 V. On a appliqué la densité du courant de 300 A/m² à la cathode, de 500 A/m² à l'anode, ainsi que sur l'électrode poreuse. Le rendement en zinc à la cathode et le rendement en chlore à l'anode étaient de 90 %. La production de 1 kg de zinc et de 1,08 de chlore a consommé 3,27 kWh.




*Électrolyse simultanée du sulfate de zinc et du sulfate de manganèse.* — La solution de sulfate de zinc était la même que précédemment et la solution de sulfate de manganèse était à 150 g $MnSO_4$ et 20 g $H_2SO_4$ par litre. Le processus a été poursuivi à la température de 50°C sous une différence de potentiel globale de 3,6 V. On a appliqué la densité du courant de 300 A/m² à la cathode et de 60 A/m² à l'anode de plomb, ainsi que sur l'électrode poreuse. Le rendement en zinc à la cathode était de 95 % et le rendement en $MnO_2$ à l'anode, de 82 %. La production de 1 kg de zinc et de 1,15 kg de $MnO_2$ a consommé 3,11 kWh.

Dans l'électrode poreuse, le courant électronique circule entre les grains du carbone et le courant ionique, grâce à la porosité macroscopique et microscopique.

Dans nos expériences, le courant ionique constituait de 0 à 40 % de l'intensité globale du courant employé. Pour éviter la pollution des solutions par diffusion ionique, nous avons préparé spécialement des électrodes poreuses pour conserver leurs propriétés adsorbantes vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène. Pour cela, le carbone activé granuleux est malaxé

entre deux membranes poreuses en matière plastique, puis comprimé avec addition d'une matière liante et enfin les lamelles obtenues sont cuites à une température élevée.

Les processus électrochimiques décrits ci-dessus, ont été poursuivis à grande échelle au laboratoire, l'intensité du courant s'élevant jusqu'à 100 A et ils peuvent être facilement réalisés d'une manière continue. De plus, après un certain temps, on arrive à un état stationnaire indiqué par une différence de potentiel d'électrolyse constante.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) W. TOMASSI et J. KOMOROWSKA, *Electroch. Acta*, 6, 1962, p. 185.

(2) W. TOMASSI, *Electroch. Acta*, 7, 1962, p. 91.

(3) H. JANKOWSKA, W. TOMASSI et D. KOCOT-BONCZAKOWA, *Electroch. Acta*, 6, 1962, p. 237.

(4) W. TOMASSI, H. JANKOWSKA et T. CHELSTOWSKA, *Przemysl Chem.*, 41, 1962, p. 183.

(*Chaire de Chimie physique, École Polytechnique, Varsovie.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude chimique particulière de quelques amines, inhibiteurs de la corrosion du fer.* Note (*) de Mlle **Fatemeh Pachai**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de notre étude était de mettre en évidence la formation possible de complexes solubles entre les ions ferreux et différentes amines utilisées comme inhibiteurs de la corrosion du fer. En effet, l'existence de tels complexes pourrait être la cause d'une accélération de la corrosion dans certaines conditions de pH et de concentration ([1]). Nous avons, dans notre travail, appliqué d'une part la méthode spectrophotométrique pour les solutions acides et d'autre part la méthode polarographique pour les solutions de pH supérieur ou égal à 5.

Les différentes amines étudiées sont les mono-di- et tripropylamines, afin de comparer leurs propriétés en fonction du nombre croissant de substitutions et les triméthyl-, triéthyl-, tripropyl-, et tributylamines afin de comparer leurs propriétés en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

1. *Méthode spectrophotométrique.* — Nous avons tout d'abord déterminé l'absorption des ions ferreux en fonction du pH et de la dilution. Pour les valeurs du pH supérieures à 2, la formation de sels basiques de fer ferrique ou d'hydroxyde ferrique pouvant gêner les mesures, nous avons préalablement réduit les ions ferriques présents par addition d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine [([2]), ([3])] et nous avons pu alors augmenter sans difficulté jusqu'à 4 le pH des solutions. Dans le domaine étudié, les courbes d'absorption du chlorure ferreux présentent un maximum entre 945 et 950 m$\mu$ suivant le pH de la solution (*fig.* 1). Nous avons constaté que la dilution n'a aucune influence sur la valeur de la longueur d'onde correspondant à ce maximum et qu'en outre, la solution de fer ferreux est susceptible de suivre la loi de Beer (*fig.* 2). Nous avons de même étudié la variation de densité optique en fonction du pH pour une solution correspondant à une concentration de $4,8.10^{-2}$ mole par litre de chlorure ferreux et nous avons ainsi observé que la valeur du pH, dans le domaine étudié, n'a qu'une faible influence sur la densité optique.

L'absorption des trois propylamines (mono-, di- et tri-) ainsi que des triméthyl- et triéthylamines est faible et pratiquement constante dans le domaine de longueurs d'onde étudié. Par contre, dans le cas de la tributylamine, la densité optique atteint une valeur appréciable; nous avons étudié sa variation en fonction de la longueur d'onde et de la concentration et nous avons constaté que la solution ne suit pas la loi de Beer.

Lors de l'étude des différents mélanges d'amines et de chlorure ferreux, nous avons calculé *a priori* la densité optique en l'absence de complexe. Pour ce faire, nous avons utilisé la loi d'additivité des densités optiques

après avoir mesuré ou calculé l'absorption des constituants à une concentration identique à celle du mélange.

Après avoir effectué ces essais préliminaires, nous avons préparé des mélanges à partir de solutions équimoléculaires de chlorure ferreux et d'amine à la concentration de $8.10^{-2}$ mole/l et nous avons étudié, dans le cas de chaque amine, les courbes d'absorption relatives à six mélanges différents.

Dans le cas de la monopropylamine, le déplacement du maximum d'absorption n'est appréciable que pour les solutions de pH supérieur

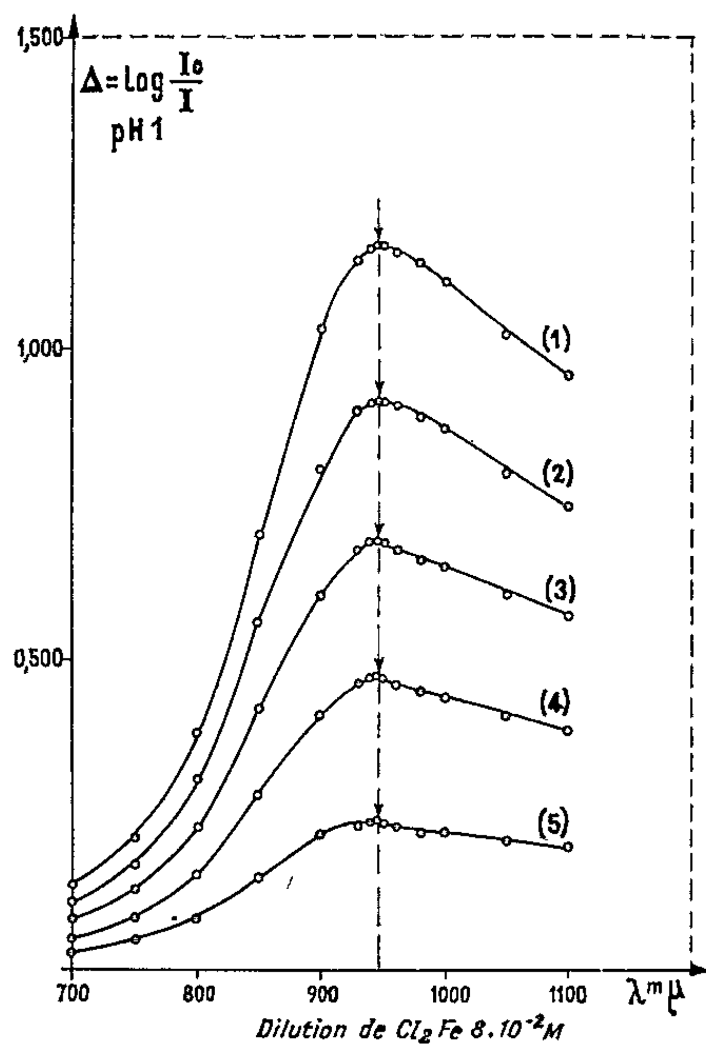



Fig. 1.

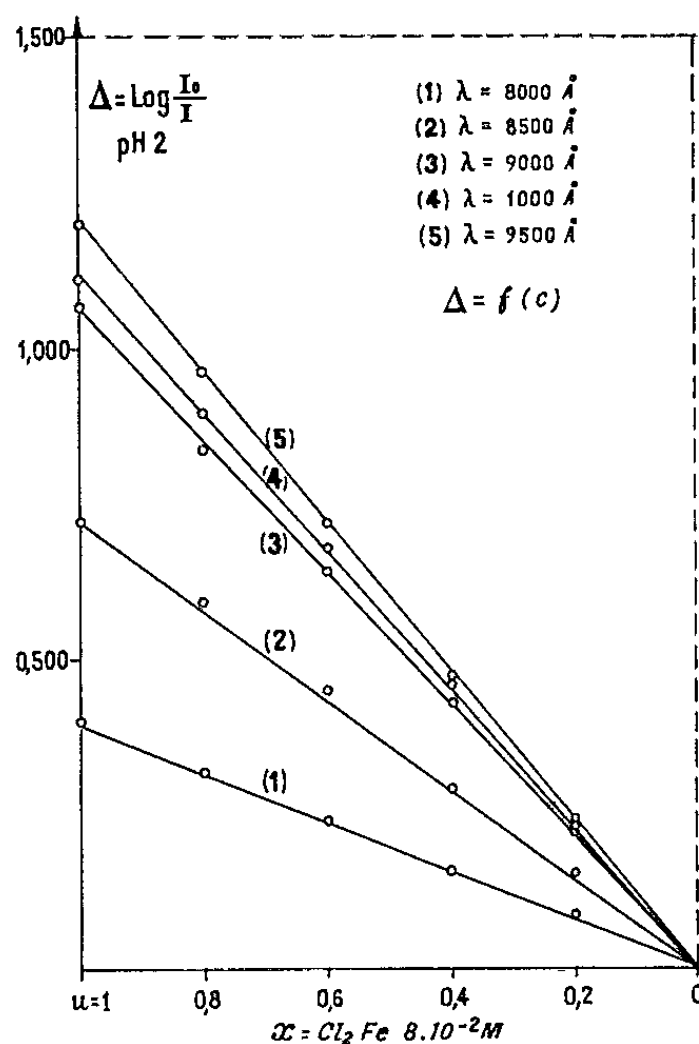



Fig. 2.

à 2,5. A partir de ce pH, il existe donc un complexe ([1]) entre les ions ferreux et la monopropylamine.

Pour la dipropylamine, il n'y a formation de complexe, du moins en quantité appréciable, que dans des solutions de pH supérieur à 0,5.

Enfin, dans le cas des triméthyl-, triéthyl-, tripropyl- et tributylamines, nous avons observé un déplacement du maximum des courbes d'absorption relatives aux différents mélanges dans tout le domaine de pH allant de 0 à 4; ceci est la preuve d'un composé formé entre les ions ferreux et les amines.

2. *Méthode polarographique.* — Alors que la courbe polarographique des ions ferreux présente, à pH 5,5 dans les conditions de nos expériences, une vague de réduction dont le potentiel de demi-palier est — 1,38 V/e. c. s, aucune des amines étudiées n'est réductible sur l'électrode à goutte de mercure dans le domaine de potentiel compris entre 0 et — 1,8 V/e. c. s.

Les courbes polarographiques de la réduction du fer ferreux en présence de concentrations variables des différentes amines ont ainsi pu être tracées. Dans tous les cas envisagés, nous avons observé un déplacement du potentiel de demi-palier vers les potentiels plus négatifs ([5]), déplacement plus ou moins grand suivant la quantité et la nature de l'amine considérée. Nous en

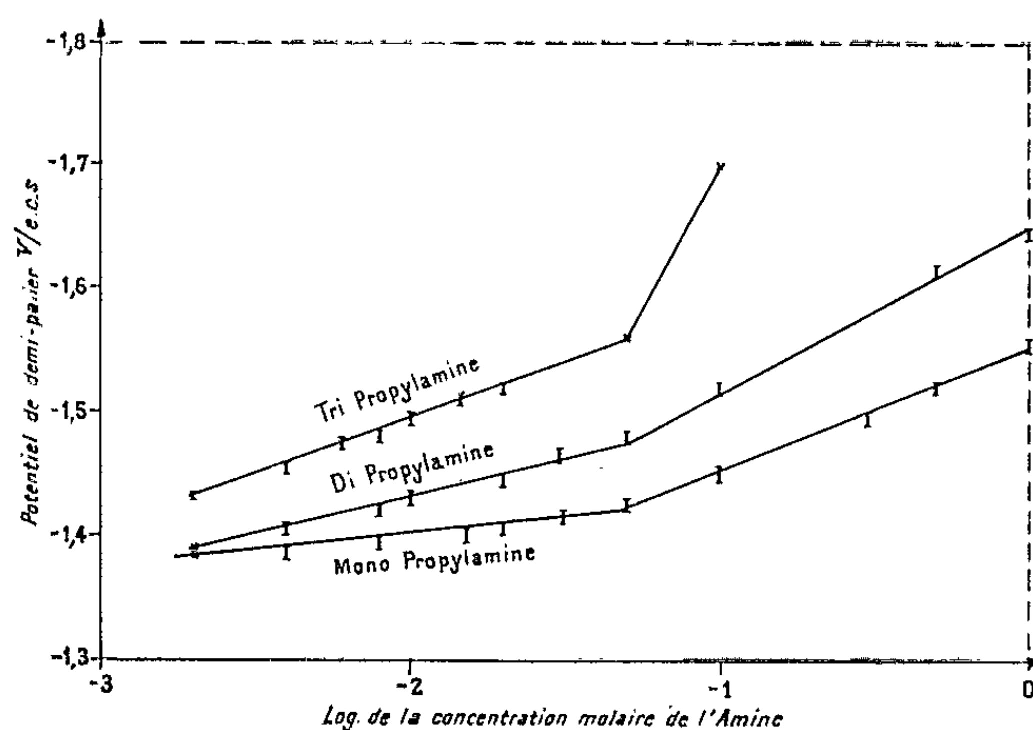



Fig. 3.

avons déduit la variation du potentiel de demi-palier en fonction du logarithme de la concentration molaire d'amine (*fig.* 3 et 4). C'est à partir de la pente des courbes obtenues que nous avons essayé de déterminer

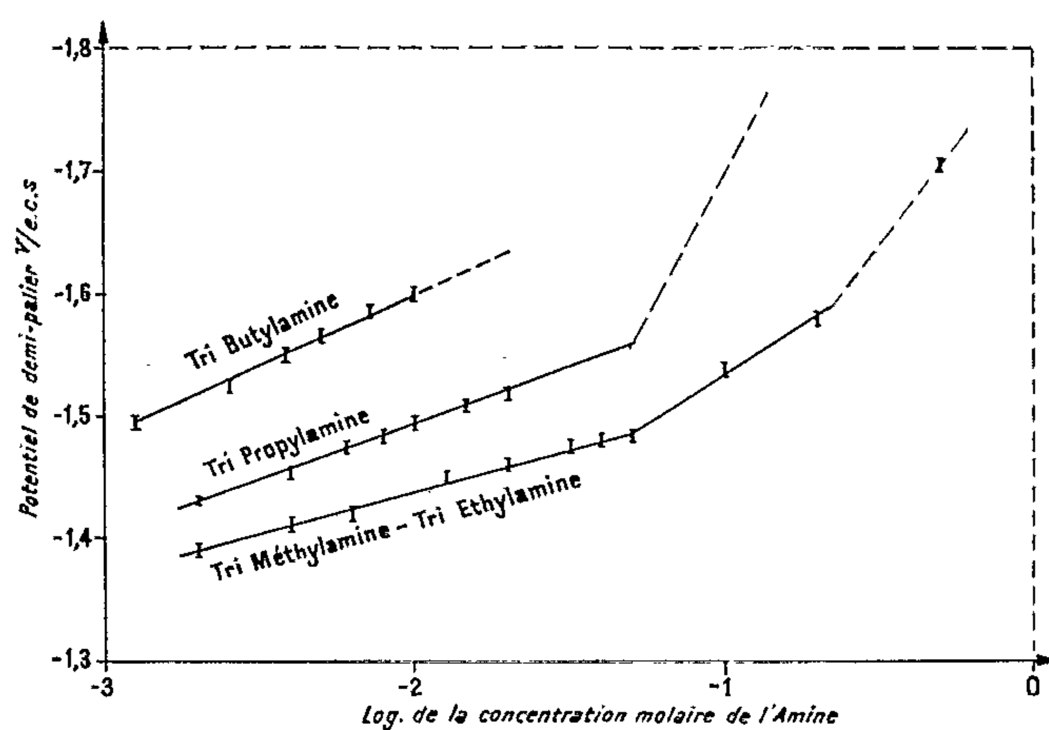



Fig. 4.

les formules des complexes formés entre les ions ferreux et les différentes amines étudiées ([5]). Nous avons obtenu les résultats suivants :

— monopropylamine : Fe $(C_3H_7NH_2)^{2+}$ et Fe $(C_3H_7HN_2)_3^{2+}$;
— dipropylamine : Fe $[(C_3H_7)_2NH]_2^{2+}$ et Fe $[(C_3H_7)_2NH]_4^{2+}$;
— tripropylamine : Fe $[(C_3H_7)_3N]_3^{2+}$;

— triméthylamine : Fe $[(CH_3)_3N]_2^{2+}$;
— triéthylamine : Fe $[(C_2H_5)_3N]_2^{2+}$;
— tributylamine : Fe $[(C_4H_9)_3N]_4^{2+}$.

En tenant compte de la valeur du potentiel de demi-palier relatif à la réduction des ions ferreux dans un mélange correspondant à une concentration molaire de l'amine (5), les constantes de dissociation de Fe $(C_3H_7NH_2)_3^{2+}$ et Fe $[(C_3H_7)_2NH]_4^{2+}$ peuvent être calculées; elles sont respectivement $10^{-6}$ et $10^{-9}$. En outre, l'observation de la pente des courbes relatives aux différentes amines (*fig.* 3 et 4) indique que la stabilité des complexes formés augmente d'une part lorsqu'on passe de la monopropylamine à la tripropylamine, d'autre part lorsqu'on passe de la triméthylamine à la tributylamine.

*En résumé,* nous avons pu constater ainsi que le domaine de pH dans lequel existent le ou les complexes est d'autant plus étendu que le nombre de substitutions est plus élevé. En outre, pour un même nombre de trois substitutions, nous avons pu montrer que la stabilité des complexes est plus grande lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Il conviendra de chercher si la comparaison de nos résultats énoncés ci-dessus d'une part et des résultats obtenus grâce à l'électrode de mercure d'autre part (6), conduit à une conclusion vérifiable par des mesures de corrosion.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) M. CAPPELAERE, S. JEANNIN et G. MONTEL, *C. R. Ferrara* (*Italie*), 28-septembre-1er octobre 1960, p. 384.
(2) G. CHARLOT, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson et Cie, Paris, 1961, p. 738.
(3) PASCAL, *Traité de Chimie Minérale*, 3, 1932, p. 119.
(4) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, no 10, 1928, p. 113; 6, no 11, 1936, p. 97.
(5) KOLTHOFF, 1952, p. 192 et 213.
(6) S. JEANNIN et F. PACHAÏ, Publication en cours.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation microfractographique de surfaces de rupture d'échantillons de fer fritté.* Note (*) de Mme **Monique Oxley** et M. **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen par microscopie électronique de surfaces de rupture de compacts frittés a permis de mettre en évidence deux modes de rupture distincts suivant la durée de frittage à une température donnée. En particulier lorsque la rupture est de type intergranulaire, il est possible d'étudier la surface des joints et l'intérieur des pores; des microprofils striés y sont observés dont le faciès est étroitement lié à la pureté en oxygène de l'atmosphère de traitement utilisée.

Une étude antérieure du frittage, par dilatométrie isotherme ([1]), d'agglomérés de fer ex-carbonyle a montré qu'on pouvait décomposer en stades successifs la cinétique de retrait au cours d'un même traitement thermique. Par ailleurs, il a été possible par examen micrographique de relier le passage du premier au second stade du frittage à un changement de la position relative des pores et des joints de grain.

Ce résultat nous a conduits à penser que cette modification de la distribution des pores pouvait avoir des conséquences sur le mode de rupture, à basse température, des compacts ayant subi des traitements de plus ou moins longue durée à une température donnée. En effet si pour une durée de traitement relativement courte la porosité est localisée préférentiellement aux contours de grains, on peut supposer que la rupture à basse température de ces échantillons se propagera par voie intergranulaire : on peut considérer alors que les pores sont autant de zones de moindre résistance dans le matériau. Au contraire lorsque les pores sont répartis statistiquement au sein des cristaux, phénomène observé après des durées assez longues de traitement, la rupture se propagera de façon transgranulaire en cheminant successivement de pore à pore.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mis en forme un certain nombre d'agglomérés en comprimant sous 3 t/cm² de la poudre de fer ex-carbonyle de même nature que celle utilisée lors de la précédente étude ([1]). Ces agglomérés ont ensuite été traités pendant des durées croissantes à 870°C (en phase $\alpha$), soit sous hydrogène (contenant 300 à $400.10^{-6}$ d'oxygène; point de rosée compris entre — 55 et — 75°C), soit sous vide secondaire (2 à $5.10^{-6}$ torr). A leur sortie du four de recuit, ces échantillons ont été refroidis à la température de l'azote liquide puis cassés. Des répliques au carbone des surfaces de rupture ont été préparées et examinées au microscope électronique.

Les échantillons ayant subi des traitements de courte durée sous l'une ou l'autre atmosphère utilisée, présentent des surfaces de rupture de type intergranulaire (*fig.* 1 et 2); on peut donc facilement observer la surface des joints primitifs ainsi que la surface interne des pores. Dès que la durée du traitement choisie devient égale ou dépasse la durée de frittage corres-

pondant à la transition du premier au second stade, le faciès de la rupture prend nettement le caractère d'une fracture transgranulaire : on note en

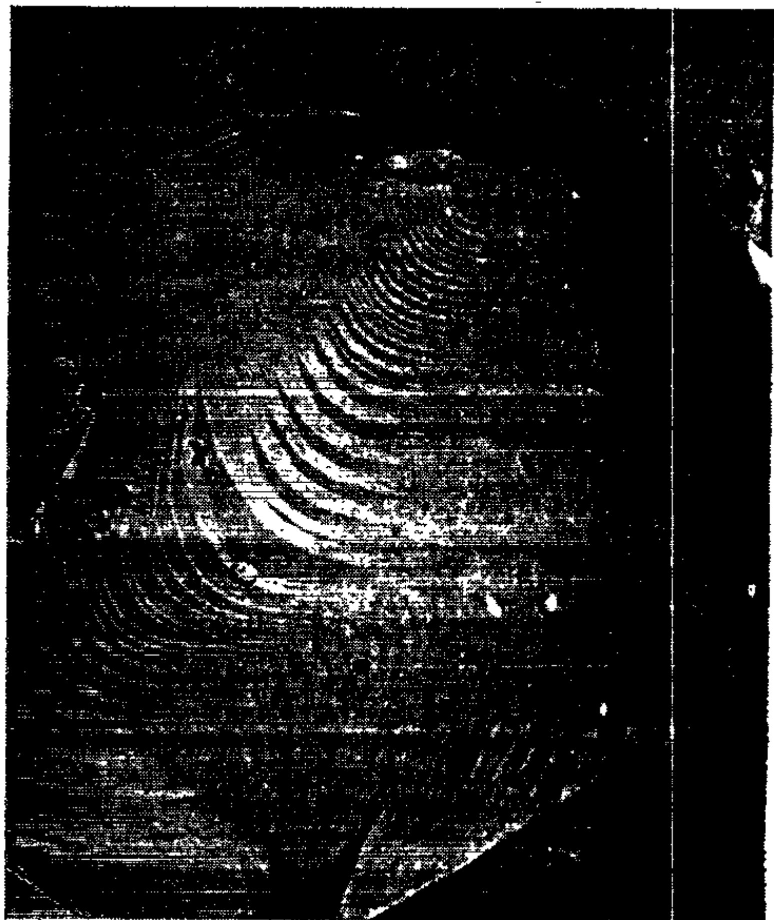

Fig. 1.


Fig. 2.

Fig. 1. — Fer fritté 5 h à 870° sous atmosphère d'hydrogène (G × 20 000).
Fig. 2. — Fer fritté 4 h à 870° sous vide (G × 20 000).


Fig. 3.


Fig. 4.

Fig. 3. — Fer fritté 120 h à 870° sous atmosphère d'hydrogène (G × 6 000).
Fig. 4. — Fer fritté 24 h à 870° sous vide (G × 4 000).

particulier la présence de nombreuses rivières (*fig.* 3 et 4). Ces observations confirment donc pleinement les hypothèses de départ.

De plus, dans le cas de ruptures à caractère intergranulaire, l'examen des micrographies obtenues montre que les surfaces des joints et des pores présentent des microprofils dont la géométrie est fort différente suivant la nature de l'atmosphère retenue pour effectuer le traitement thermique. Dans le cas d'une atmosphère d'hydrogène, le faciès est moins anguleux et moins accusé que dans le cas de recuits sous vide. De semblables striations ont déjà été mises en évidence dans les surfaces de rupture de nickel massif ([2]); leur apparition est à relier à la présence de traces d'oxygène. Il a été montré en effet ([3]) que l'existence d'oxygène, sous pression partielle inférieure à la pression susceptible d'entraîner la formation de germes ou de films d'oxyde continus, conduit au développement de striations sur les surfaces libres, préalablement polies, d'échantillons de fer. Nous avons donc mis en évidence un phénomène similaire d'oxydation, mais localisé dans les joints des frittés de fer et sur les surfaces internes des pores qui semble en relation étroite avec la teneur en oxygène de l'atmosphère de frittage employée. En effet, tous les frittés examinés ont été élaborés dans les mêmes conditions, seule l'atmosphère de traitement a été modifiée et l'on sait que l'hydrogène diffuse très facilement dans le fer; par suite la différence observée dans le motif des striations serait due à l'effet réducteur de l'hydrogène qui élimine une partie de l'oxygène occlus dans les agglomérés lors de leur compression.

Enfin, on peut rapprocher l'existence de ces striations de résultats précédemment trouvés en comparant les chaleurs d'activation des différents processus de frittage opérés sous vide ou sous hydrogène ([4]). Bien que dans ces deux cas les relations reliant le retrait et la durée de traitement soient de même type, on trouve en effet que les chaleurs d'activation correspondant à des frittages sous vide sont deux fois plus grandes que si l'on opère sous hydrogène. Le rôle ralentisseur joué par la pollution du compact en voie de frittage est donc prouvé par la mise en évidence de ces striations. Il est de même intéressant dans un proche avenir d'étudier le frittage en atmosphère davantage exempte d'impuretés.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) G. Cizeron, *Thèse*, Paris, 1957.

(2) C. Henry, J. Plateau et C. Crussard, *Rev. Nickel*, 1, 1960, p. 1.

(3) J. Bénard, J. Moreau et F. Grønlund, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 756 et *Acta Met.*, 10, 1962, p. 247.

(4) G. Cizeron, *Comptes rendus*, 244, 1956, p. 2047.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observation par microscopie électronique en transmission de la formation de la structure polygonisée du cuivre.* Note (*) de Mme **Françoise Bourelier** et M. **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Vitry au sujet de l'influence de la pureté des métaux sur leur aptitude à la polygonisation, nous avons étudié les structures de recuit du cuivre faiblement écroui. Nous montrons par la microscopie électronique que la diminution du taux d'impuretés favorise la formation de la structure polygonisée.

Nous avons utilisé du cuivre électrolytique ASARCO et du cuivre OFHC de titres respectifs 99,999 et 99,98 %. Le métal, préalablement laminé jusqu'à 30 μ est recuit sous vide à 1000°C pendant 5 h environ; il est ensuite écroui de 2,5 % par traction — valeur nettement inférieure à l'écrouissage critique — et enfin recuit sous vide pendant 6 ou 30 h. Des coupes minces sont obtenues par amincissement électrolytique selon une technique déjà décrite (1).

Nous examinerons d'abord l'évolution de l'aspect moyen des dislocations subsistant après des recuits de 6 h à températures croissantes.

D'une façon générale, le nombre global des dislocations diminue avec l'élévation de la température, quelle que soit la pureté du cuivre étudié.

Pour le cuivre 99,999 %, jusqu'aux environs de 250°C, la configuration des dislocations reste analogue à celle du métal écroui : nombreux enchevêtrements en écheveaux constituant des parois de microcellules (*fig.* 1) avec superposition locale de grandes dislocations parallèles entre elles, semblables à celles qu'on rencontre dans les alliages Al-Zn (2).

Entre 250 et 450°C, les écheveaux se déroulent, les parois s'élargissent jusqu'à occuper tout le volume de la cellule, créant ainsi une répartition homogène des dislocations.

Aux environs de 500°C, des dislocations indépendantes forment des alignements courts, discontinus et ramifiés dont le nombre augmente fortement jusqu'à 550°C (*fig.* 2) puis tend à diminuer au-delà de cette température par fusion des rangées voisines et parallèles. L'allongement et la perfection des alignements s'accentuent et entre 575 et 600°C apparaissent de véritables sous-joints continus, constitués de dislocations fréquemment ordonnées en réseaux et qui traversent la totalité du cristal; les ramifications disparaissent, la densité des dislocations éparses dans la matrice adjacente diminue (*fig.* 3) : cette transformation correspond à l'apparition de la polygonisation.

L'évolution se poursuit après 600°C : le nombre des sous-joints augmente, les réseaux deviennent de plus en plus parfaits. A 700°C, tous les cristaux d'un échantillon polycristallin présentent des sous-joints : la polygonisation est complète.

Le cuivre OFHC suit une évolution parallèle avec un retard très marqué. A 650°C, l'ancienne structure d'écrouissage est complètement effacée et nous observons des alignements analogues à ceux du cuivre 99,999 %



Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Cuivre 99,999 %, écroui de 2,5 % par traction et recuit sous vide 6 h à 200°C : détail d'une paroi de microcellule.

Fig. 2. — Cuivre 99,999 %, écroui de 2,5 % par traction et recuit sous vide 6 h à 550°C : on observe la formation d'alignements sensiblement parallèles entre eux et de faible écartement. L'un d'eux se perfectionne et s'ordonne localement en réseau.



Fig. 3. — Sous-joint de polygonisation dans le cuivre 99,999 %, écroui par traction de 2,5 % et recuit 6 h à 600°C.

à 550°C; toutefois, le stade préparatoire à la formation de l'état polygonisé (qui s'étend de 500 à 575°C dans le cas du cuivre 99,999 %) est ici beaucoup plus long; en effet ce n'est qu'à 780°C qu'on voit apparaître les premiers sous-joints véritables (*fig.* 4). La même lenteur d'évolution se retrouve dans l'état polygonisé : le cuivre OFHC ne semble jamais atteindre le degré de perfection de la sous-structure du cuivre 99,999 %.

Les recuits de 30 h n'apportent pas de modifications sensibles à l'ensemble des observations précédentes; cependant la température d'apparition de la polygonisation s'abaisse jusqu'à 550°C pour le cuivre le plus pur, tandis qu'elle reste constante pour le cuivre le moins pur.



Fig. 4. — Cuivre OFHC, écroui par traction de 2,5 % et recuit sous vide 6 h à 800°C : sous-joints de polygonisation en cours de formation.

Ces résultats sont en accord satisfaisant avec nos observations antérieures par micrographie optique : après des recuits de 30 h, nous avions alors situé le seuil de polygonisation vers 820°C pour le cuivre 99,98 % et aux environs de 630°C dans le cas du cuivre 99,999 % (3).

L'écart de température entre les valeurs trouvées par les deux techniques micrographiques est surtout sensible pour le cuivre le plus pur; il semble provenir de la nécessité de « décorer » les parois de polygonisation lorsqu'on utilise la micrographie optique. Les expériences récentes, par attaque directe de faces (111) et (100) de Cuivre 99,999 %, effectuées par Le Héricy (5) confirment ces résultats.

Nos observations permettent de conclure que les impuretés du cuivre interviennent principalement dans le domaine de températures qui précède la polygonisation : dans le cas du cuivre 99,999 %, cet intervalle est

peu étendu et la polygonisation est relativement soudaine, tandis qu'il est beaucoup plus long pour le cuivre 99,98 %

Le cuivre présente donc, comme le fer et l'aluminium, le phénomène général d'abaissement du seuil d'apparition de la polygonisation quand la pureté du métal augmente (6).

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) F. Bourelier et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2162.

(2) P. Lesbats, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 113.

(3) Les monocristaux de cuivre OFHC préalablement polygonisés étaient attaqués directement au réactif acétonitrique pour mettre en évidence la sous-structure de polygonisation sous forme d'alignements de figures de corrosion. Dans ces conditions, les sous-joints de monocristaux de cuivre électrolytique, d'orientation quelconque, n'étaient pas révélés : il était nécessaire, avant attaque, de « décorer » les dislocations par diffusion superficielle d'impuretés telles que S, Ag, Au, Bi, Ni (4).

(4) F. Bourelier et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4355.

(5) J. Le Hericy, *Comptes rendus*, 256, 1963 (à paraître).

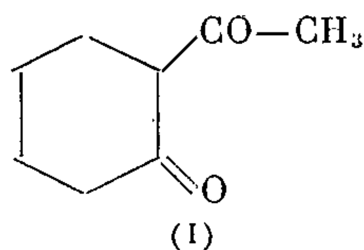
(6) *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté* (*Colloque du Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, 12-14 octobre 1959, p. 192.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S. Vitry-sur-Seine.*)

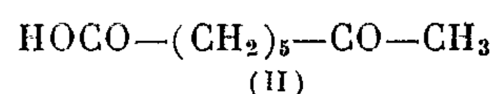
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique de la polycondensation de l'amino-7 octanoïque.* Note (*) de MM. **Jacques Charles**, **Jean Colonge** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amino-7 octanoïque est polycondensé par chauffage, en l'absence de catalyseur; l'eau formée est transformée en acétylène; la vitesse de la réaction est suivie par enregistrement continu de la conductibilité thermique du mélange gazeux acétylène-azote.

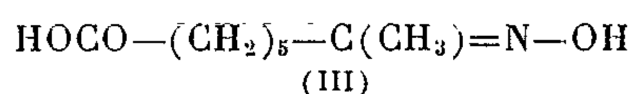
L'*acétyl*-2 *cyclohexanone* (I) est préparée par condensation de l'anhydride acétique sur la cyclohexanone en présence de trifluorure de bore [(1), (2), (3)]; après coupure alcaline de (I) en *octanone*-7 *oïque* (II) on prépare l'*oxime* (III) (cristaux, F 87°) qui est hydrogénée catalytiquement en *amino*-7 *octanoïque* (IV) (cristaux, F 206°).



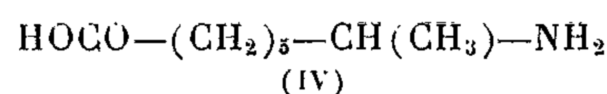
(I)



(II)



(III)

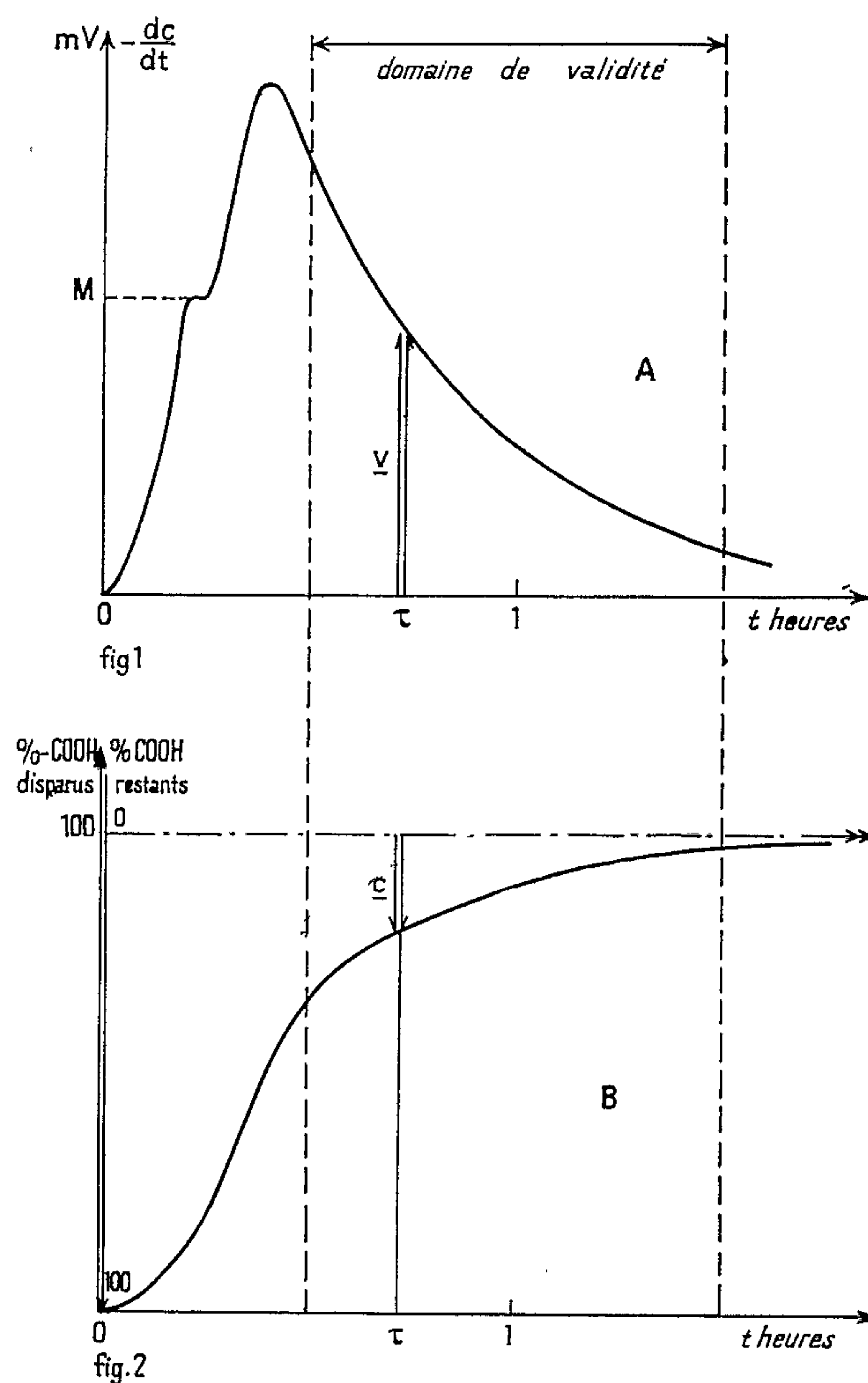


(IV)

La polycondensation de (IV) est réalisée en masse et sans catalyseur, sous courant d'azote pur. Pour connaître l'évolution de la réaction dès le début du chauffage de l'aminoacide, nous plaçons à la sortie de la cellule réactionnelle, sur le trajet de l'azote chargé de vapeur d'eau, un tube à carbure de calcium granulé chauffé à 120°. La cellule contenant le monomère est plongée dans un thermostat maintenu à 210°. On enregistre en continu les variations de conductibilité thermique des mélanges gazeux obtenus. Pour cela, le courant d'azote pur, maintenu à un débit rigoureusement constant, et le courant d'azote chargé d'acétylène, passent sur deux thermistances constituant les branches d'un pont de Weatstone d'une cellule habituellement utilisée pour l'analyse chromatographique en phase vapeur. La variation de conductibilité thermique est observée sur un millivoltmètre enregistreur. Un thermocouple plongeant dans le monomère permet de suivre en fonction du temps les variations de température. Les essais de polycondensation sont réalisés sur des poids de monomère variant entre 0,5 et 5 g; le débit de l'azote est de 0,5 à 5 l/h.

La courbe d'enregistrement direct (*fig.* 1) obtenue, comporte une partie ascendante correspondant au début de la polycondensation de l'aminoacide après sa fusion située au point M. Elle montre surtout la mise en température de la masse réactionnelle. La partie descendante correspond

à un temps de polycondensation variant entre 30 et 90 mn. La température demeurant fixe, cette fraction de courbe constitue la partie utilisable du point de vue cinétique. Après 90 mn, la fin de la courbe devient plus imprécise car les teneurs en acétylène dans le mélange gazeux deviennent très faibles.




L'ensemble de ce tracé A représente, en fonction du temps, une grandeur proportionnelle à la quantité de vapeur d'eau dégagée. Nous avons, en effet, vérifié que la tension enregistrée était proportionnelle à la pression partielle de l'eau dans l'azote pour des températures bien déterminées. La réponse de l'appareil est proportionnelle pour des teneurs en eau inférieures à 50 % dans les mélanges gazeux. Par intégration graphique de la courbe A dans la zone descendante, on obtient une courbe B (*fig.* 2) qui permet de calculer les valeurs des concentrations des groupes acides amidifiés en fonction du temps.

Par rapport à l'asymptote obtenue par extrapolation graphique, on peut calculer les concentrations $c$ des groupes acides non amidifiés et tracer la transformée logarithmique C (*fig.* 3).

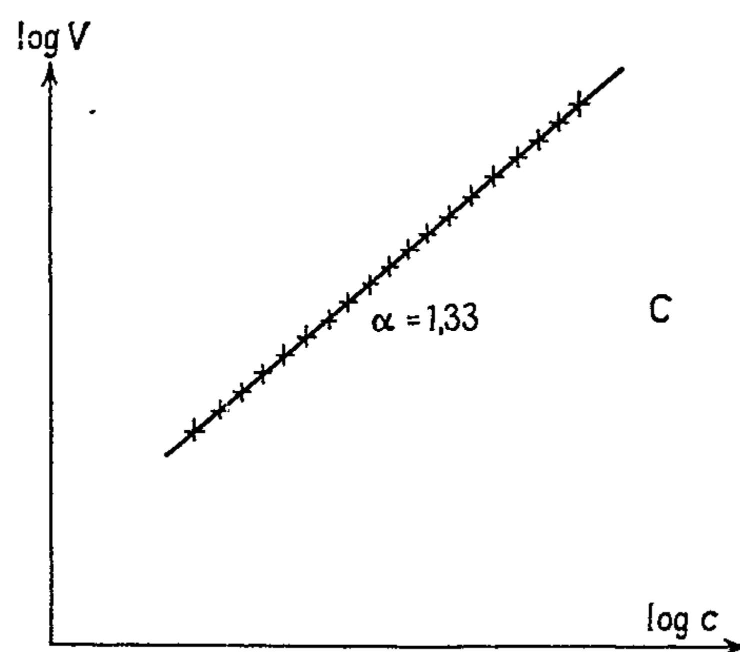



Fig. 3.

En effet :

$$V = -\frac{dc}{dt} = \frac{d\,H_2O}{dt} = Kc^{\alpha},$$

d'où

$$\log V = \alpha \log c + Cte.$$

La pente de la droite C obtenue est $\alpha = 1,33$.

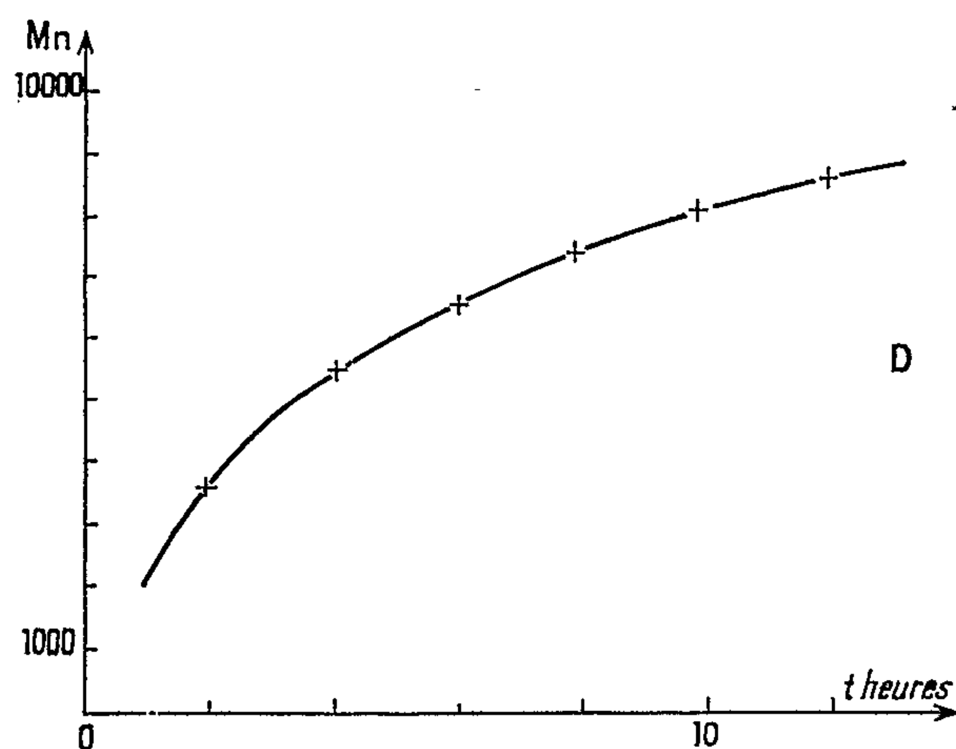



Fig. 4.

Une étude comparative effectuée à 190° sur l'amino-12 dodécanoïque donne $\alpha = 1,15$.

Or, les études cinétiques de polycondensation des aminoacides donnent généralement des ordres de réaction voisins de 3, les mesures étant faites par dosage des groupes acides terminaux des polycondensats (4) pour

des temps de réaction beaucoup plus longs (2 à 36 h). En nous plaçant dans ces mêmes conditions expérimentales, nous avons retrouvé l'ordre 3 pour la polycondensation de l'amino-7 octanoïque.

Les masses moléculaires moyennes en nombre, en fonction du temps de polycondensation à 210°, sont données par la courbe D (*fig.* 4).

Le polymère de l'amino-7 octanoïque est un solide transparent, faiblement coloré; son point de ramollissement, mesuré au microscope à platine chauffante, se situe vers 172°.

*En conclusion*, notre méthode d'étude cinétique en continu de la réaction de polycondensation semble montrer que celle-ci s'effectue en deux phases obéissant à deux ordres différents.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) T. Adams et R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 284.
(2) H. Meerwein et D. Vossen, *J. prakt. Chem.*, 141, 1934, p. 149.
(3) M. Manvick et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5030.
(4) E. Waltz et B. Taylor, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 448.

(*École Supérieure de Chimie industrielle,*
93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une surstructure lacunaire ordonnée* $Ti_3S_4$. Note (*) de M. **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

La cristallochimie des composés non stœchiométriques présente de nombreux exemples de surstructures monocliniques dérivant d'une maille simple hexagonale du type NiAs par une pseudo-symétrie plus ou moins prononcée. Bertaut [1] a émis et vérifié l'hypothèse suivant laquelle l'existence d'une telle maille multiple déformée est liée à un ordonnancement dans la distribution des lacunes métalliques. Il a pu montrer que, même si le composé non stœchiométrique ne possède qu'un caractère partiellement ionique, les interactions électrostatiques sont suffisantes pour provoquer l'apparition de l'ordre [2]. C'est dans le cadre de l'étude de ces structures lacunaires ordonnées, d'une part, et dans celui de l'étude d'ensemble du système titane-soufre [3], d'autre part, que s'inscrit la présente Note, dont l'objet est la description de la maille élémentaire caractérisant les sulfures de formule voisine de $Ti_3S_4$.

Les sulfures ont été préparés par combinaison directe des éléments pesés en proportion convenable et placés dans une enceinte vide d'air en silice transparente. La réaction s'effectue sous l'action d'un chauffage de deux semaines à 1000°C. A la suite d'un tel traitement, les produits obtenus ne sont pas nécessairement homogènes en composition [4]; afin d'éliminer cette difficulté, ils ont alors subi un broyage intermédiaire, puis ils ont été chauffés à nouveau à 1000°C pendant une semaine. A cette température, et à cette composition, l'attaque de la silice est encore négligeable.

Les clichés de rayons X ont été pris suivant la méthode du monochromateur à lame de quartz courbée; un filtre d'aluminium de 3/100 de millimètre d'épaisseur a permis l'élimination du rayonnement de fluorescence du titane excité par la radiation $K\alpha$ du cuivre utilisée. Pour éviter une erreur systématique dans la détermination de la position des raies de diffraction, le sulfure a été mélangé avec de l'argent pulvérulent.

Lorsque nous avions étudié la phase non stœchiométrique $Ti_2S_3$ [5], l'existence d'une phase caractérisée par une maille de symétrie supposée alors inférieure, avait été signalée. En comparant le diagramme de diffraction d'un sulfure de formule voisine de $Ti_3S_4$ à celui d'un sulfure appartenant à la phase non stœchiométrique $Ti_2S_3$, et en s'aidant des considérations générales de la pseudo-symétrie [6], il a été possible d'indexer les différentes raies (tableau I) et d'en déduire les paramètres suivants :

$$a = 5,98 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 3,440 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$c = 10,14 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$\beta = 95°40' \pm 20'.$$

Ces paramètres correspondent à un sulfure $TiS_{1,32}$. La comparaison des diagrammes de diffraction de $Ti_3S_4$ et de $Ti_3Se_4$ (*fig.* 1) montre que ces composés ne sont pas isotypes, les extinctions systématiques n'étant pas les mêmes. Par ailleurs, il faut remarquer que la maille $Ti_3S_4$ est beaucoup plus déformée, par rapport au type NiAs, que ne le sont généralement les mailles $Me_3X_4$.

TABLEAU I.

*Comparaison entre les positions observées et calculées des raies de diffraction d'un sulfure* $Ti_3S_{1,32}$.

| | $\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ | | | $\frac{1}{d^2}\cdot 10^4$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| *hkl.* | calculé. | observé. | *hkl.* | calculé. | observé. |
| 002 | 393 | 393 ± 7 | 11$\bar{5}$ | 3 747 | 3 747 ± 19 |
| 110 | 1 127 | 1 129 ± 11 | 20$\bar{5}$ | 3 912 | 3 917 ± 19 |
| 200 | 1 128 | | 221 | 4 541 | |
| 201 | 1 161 | 1 166 ± 12 | 314 | 4 561 | 4 551 ± 20 |
| 111 | 1 192 | 1 199 ± 12 | 31$\bar{3}$ | 4 563 | |
| 20$\bar{1}$ | 1 292 | 1 296 ± 12 | 116 | 4 860 | 4 843 ± 17 |
| 202 | 1 389 | 1 397 ± 12 | 22$\bar{2}$ | 5 033 | 5 043 ± 20 |
| 112 | 1 454 | 1 457 ± 13 | 206 | 5 058 | |
| 20$\bar{2}$ | 1 652 | 1 659 ± 13 | 223 | 5 195 | 5 191 ± 20 |
| 203 | 1 815 | 1 823 ± 14 | 315 | 5 346 | 5 283 ± 21 |
| 113 | 1 913 | 1 912 ± 15 | 31$\bar{4}$ | 5 349 | |
| 11$\bar{3}$ | 2 110 | 2 100 ± 16 | 207 | 5 481 | 5 466 ± 21 |
| 20$\bar{3}$ | 2 209 | 2 214 ± 16 | 404 | 5 556 | 5 572 ± 21 |
| 204 | 2 437 | 2 444 ± 16 | 22$\bar{3}$ | 5 589 | |
| 114 | 2 568 | 2 556 ± 16 | 117 | 5 710 | 5 695 ± 21 |
| 11$\bar{4}$ | 2 830 | 2 828 ± 17 | 224 | 5 817 | 5 828 ± 21 |
| 20$\bar{4}$ | 2 963 | 2 970 ± 17 | 11$\bar{7}$ | 6 170 | 6 199 ± 22 |
| 205 | 3 256 | 3 255 ± 18 | 316 | 6 328 | |
| 020 | 3 380 | | 31$\bar{5}$ | 6 331 | 6 355 ± 22 |
| 310 | 3 383 | 3 375 ± 18 | 22$\bar{4}$ | 6 343 | |
| 31$\bar{1}$ | 3 383 | | | | |

La densité d'un sulfure $TiS_{1,33}$, déterminée par poussée hydrostatique dans le 1.1.2.2-tétrabromoéthane (3), est égale à 3,798 ± 0,005; il en résulte que la maille correspond à une formule $Ti_6S_8$, l'écart entre les valeurs calculée et expérimentale étant de l'ordre de 14 %.

L'étude de la phase non stoechiométrique caractérisée par cette maille monoclinique fera l'objet d'une prochaine publication.

Avant de conclure, nous rappellerons que l'existence du sulfure $Ti_3S_4$ a déjà été signalée par Picon (8). En effet, au cours de ses expériences, cet auteur a pu préparer un sulfure répondant à cette formule, soit en traitant le dioxyde de titane par l'hydrogène sulfuré à 1200°C, soit en décomposant le sesquisulfure de titane par chauffage à 1100°C sous vide.

Ainsi, dans les trois systèmes Ti-S, Ti-Se et Ti-Te, des composés $Ti_3X_4$ ont été préparés [(4), (7), (9)]. Par contre, il ne semble pas que l'oxyde de titane $Ti_3O_4$, composé qui serait le plus ionique de la série, existe (10).

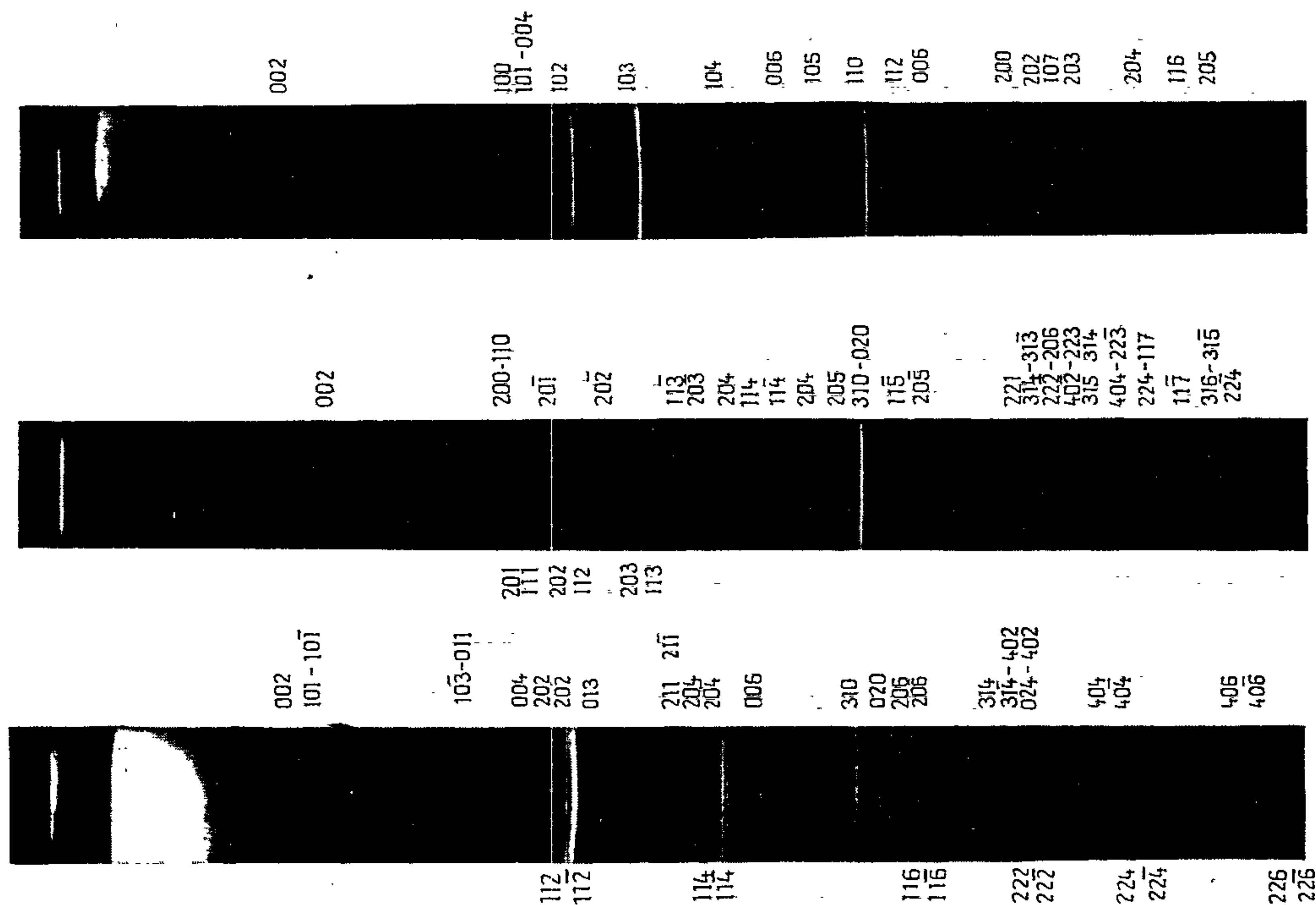


Fig. 1.

A. Diagramme de rayons X d'un sulfure appartenant à la phase $Ti_2S_3$.
B. Diagramme de rayons X d'un sulfure appartenant à la phase $Ti_3S_4$.
C. Diagramme de rayons X d'un séléniure appartenant à la phase $Ti_3Se_4$ (cliché Bernusset).

Il est curieux de constater un tel fait d'expérience bien qu'on invoque des interactions du type électrostatique (2), même dans le cas de composés relativement covalents comme les séléniures de chrome, de vanadium ou de titane, pour interpréter l'ordonnancement des lacunes.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 246.
(2) M. Chevreton et E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.
(3) Y. Jeannin, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 57.
(4) P. Bernusset et Y. Jeannin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2973.
(5) Y. Jeannin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 246.
(6) R. Faivre, *Rev. Métal.*, 48, 1951, p. 447.
(7) F. Grønvold et F. Langmyhr, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 1949.
(8) M. Picon, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, p. 920.
(9) M. Chevreton et E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.
(10) A. D. Pearson, *J. Phys. Chem. Sol.*, 5, 1958, p. 316.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Analogie structurale entre les carbures de fer* $Fe_3C$ *et* $Fe_5C_2$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sénateur** et **Robert Fruchart** présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un travail récent ([1]) nous avons établi que le carbure de Hägg avait pour formule $Fe_5C_2$ et qu'il était isomorphe de $Mn_5C_2$ et de $Pd_5B_2$. Stenberg a déterminé la structure de $Pd_5B_2$ ([2]). Il considère trois sortes différentes d'atomes Pd qu'il appelle $Pd_I$, $Pd_{II}$, $Pd_{III}$, dont il indique les paramètres de position dans la maille monoclinique; d'après Stenberg, $Mn_5C_2$ est caractérisé pas les mêmes paramètres que $Pd_5B_2$.

Nous avons préparé plusieurs échantillons de $Mn_5C_2$ et $Fe_5C_2$ et comparé les intensités relatives des raies de diffraction à celles calculées par Stenberg (tableau I). L'accord est satisfaisant et nous proposons d'affecter les mêmes paramètres atomiques aux trois sortes d'atomes de fer que comporte $Fe_5C_2$, soit :

| Dénomination. | Nombre d'atomes par maille. | Position. | Paramètre *x*. | *y*. | *z*. |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_I$ | 8 | 8 *f* | 0,0958 | 0,0952 | 0,4213 |
| $Fe_{II}$ | 8 | 8 *f* | 0,2127 | 0,5726 | 0,3138 |
| $Fe_{III}$ | 4 | 4 *e* | – | 0,5727 | – |

Les caractères cristallographiques du carbure de Hägg sont donc *
Maille monoclinique : $a = 11,563$ Å.
Groupe d'espace $C_{2/c}$— $C_{6/2h}$ :

$$b = 4,573 \text{ Å}, \quad c = 5,058, \quad \beta = 97°44'.$$

L'examen des structures révèle une profonde analogie entre le carbure de Hägg et la cémentite, qui est orthorhombique avec les paramètres $a = 4,526$ Å, $b = 5,087$ Å, $c = 6,744$ Å. La structure de la cémentite [([3]),([4])] peut se représenter comme une succession de nappes de prismes trigonaux, alternativement droits et obliques, imbriqués les uns dans les autres. Ces nappes se superposent perpendiculairement à l'axe C. Les atomes de fer occupent les sommets des prismes, les atomes de carbone viennent se loger dans les sites placés au centre des prismes droits (*fig.* 1).

Dans la structure de $Fe_5C_2$ (*fig.* 2), on reconnaît des nappes de prismes analogues à celles de la cémentite, se développant parallèlement au plan *b*-*c*; mais ces nappes sont accolées deux par deux, de telle façon qu'à un prisme oblique de l'une corresponde un prisme droit de la nappe voisine. Le jumelage des nappes entraîne une légère déformation des prismes, mais n'affecte que faiblement le rayon du site cristallographique dans lequel vient se loger le carbone : 0,76 Å pour $Fe_3C$; 0,71 Å pour $Fe_5C_2$.

TABLEAU I.

| | $Fe_5C_2$. | | | $Mn_5C_2$. | |
|---|---|---|---|---|---|
| *hkl.* | $\frac{1}{d^2}$ mes. | $\frac{1}{d^2}$ calc. | I mes. | I calc. | I mes. |
| $31\bar{1}$ | 14 209 | 14 212 | 11 | 11,8 | 10 |
| 002 | 15 925 | 15 925 | 12 | 8,3 | 14 |
| 311 | 17 029 | 17 023 | 21 | 24,5 | 18 |
| $20\bar{2}$ | 17 108 | 17 098 | | | |
| 020 | 19 127 | 19 127 | 26 | 31 | 21 |
| $11\bar{2}$ | 20 545 | 20 531 | 53 | 53 | 56 |
| 202 | 20 857 | 20 846 | 35 | 35 | 32 |
| 112 | 22 419 | 22 405 | 29 | 20,3 | 30 |
| 021 | 23 116 | 23 108 | 88 | 85 | 89 |
| 510 | 23 823 | 23 823 | 122 | 147 | 103 |
| $40\bar{2}$ | 24 376 | 24 364 | 35 | 31 | 39 |
| $31\bar{2}$ | 24 759 | 24 751 | 48 | 54 | 48 |
| $22\bar{1}$ | – | – | – | – | – |
| $51\bar{1}$ | 25 462 | 25 462 | 53 | 56 | 53 |
| 221 | 27 104 | 27 092 | | | |
| 600 | 27 417 | 27 419 | t. f. | 7 | t. f. |
| 511 | 30 148 | 30 146 | 25 | 32 | 22 |
| 312 | 30 378 | 30 372 | 32 | 48 | 29 |

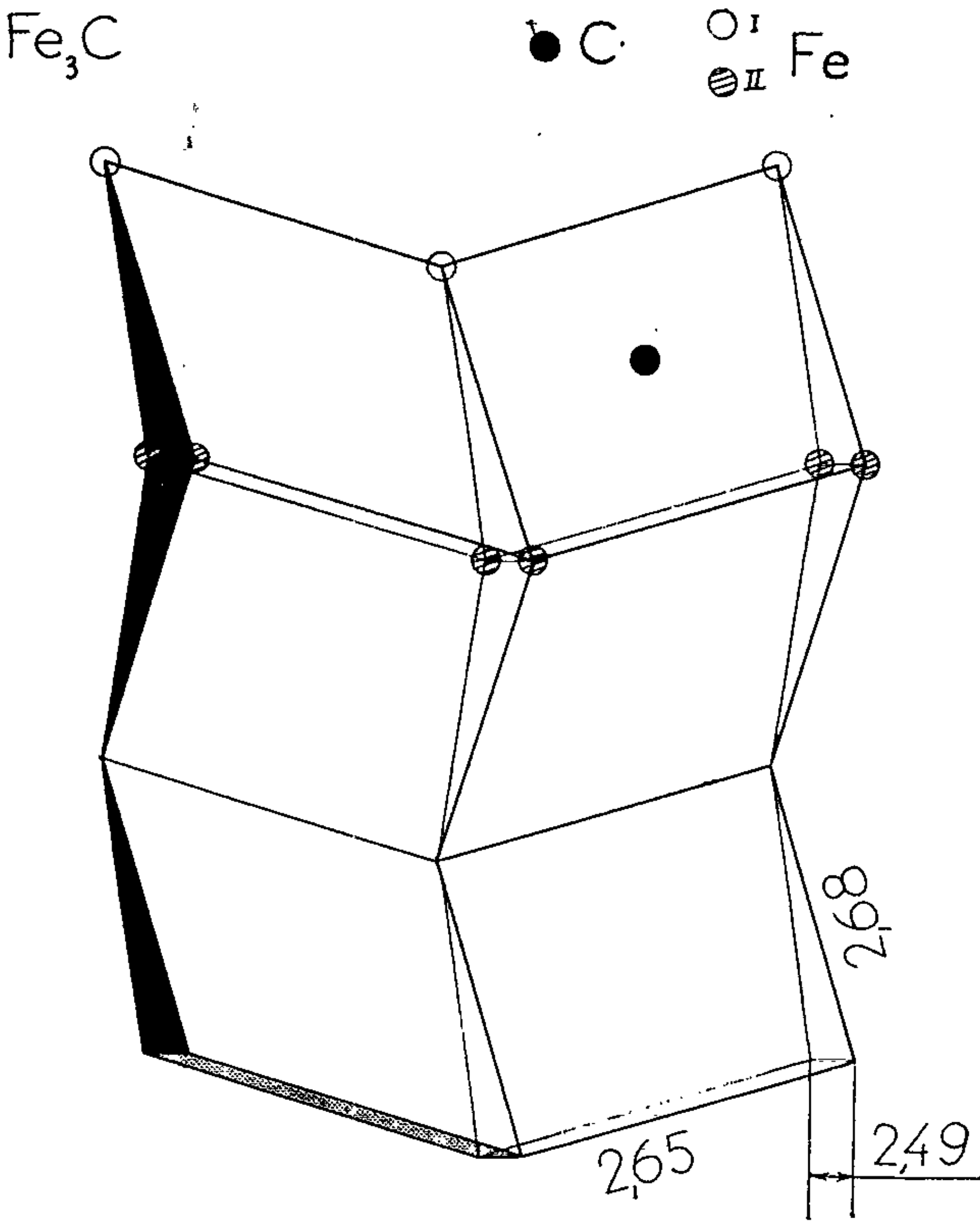
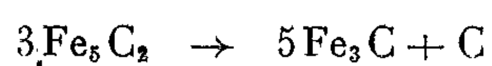



Fig. 1.

Le carbure $Fe_5C_2$ peut aussi être comparé à la cémentite au point de vue des propriétés magnétiques. Le moment de $Fe_5C_2$ est mesuré sur des échantillons obtenus à partir d'oxydes ou de nitrures de fer. La mesure étant terminée, l'échantillon du carbure de Hägg est chauffé sous vide à 500°C, dans le porte-échantillon même qui sert à la mesure du moment. Le carbure se décompose suivant la réaction :



$$3Fe_5C_2 \rightarrow 5Fe_3C + C$$

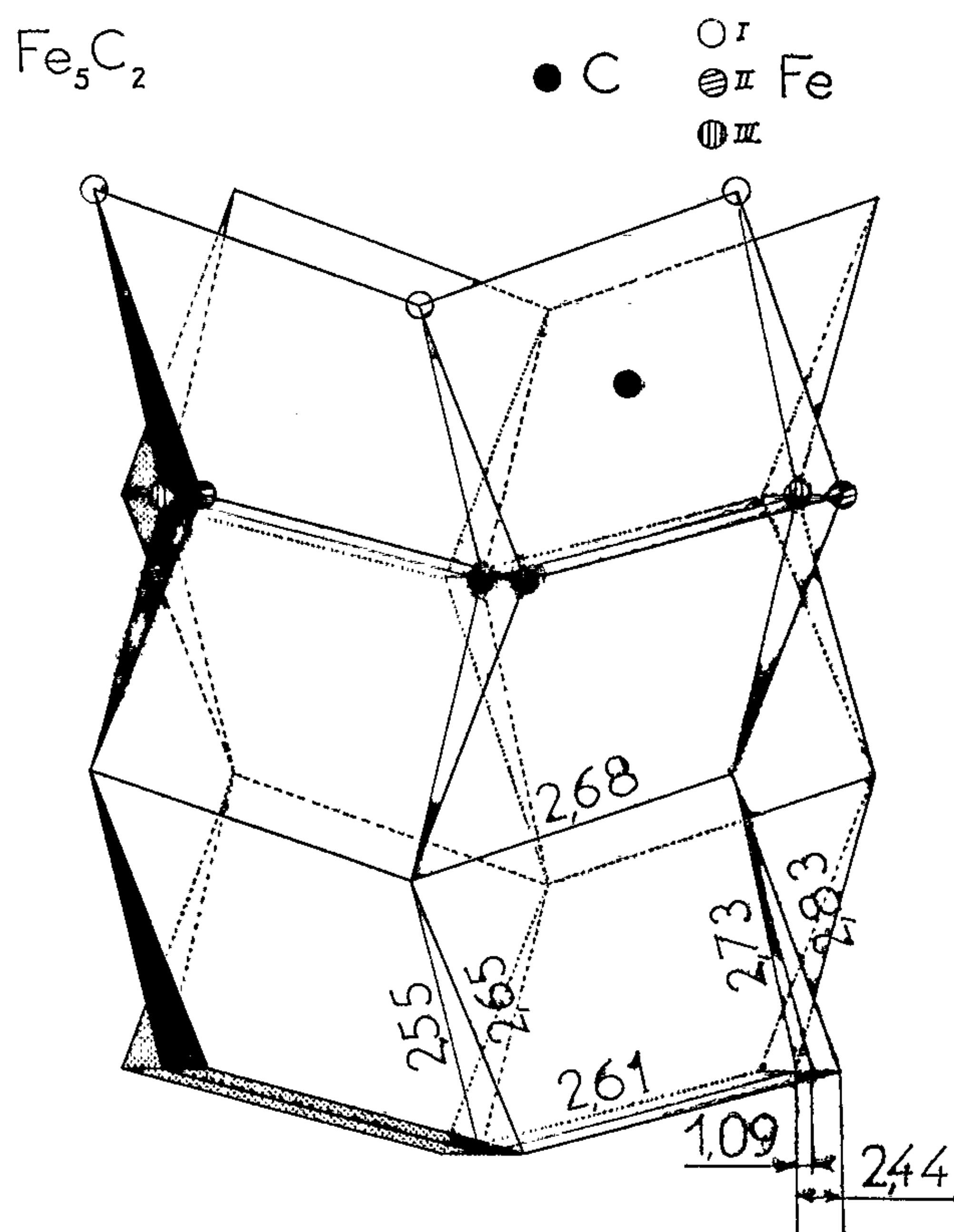



Fig. 2.

L'absence de fer libre ou de magnétite est contrôlée à l'analyse thermomagnétique : le moment magnétique est mesuré à nouveau, ce qui donne d'une manière très précise le rapport des moments dans les deux structures. Le dosage du fer permet de calculer le moment rapporté à un atome de fer. Par extrapolation des résultats, la saturation absolue ($\sigma_{0\infty}$) est de

$1,69 \pm 0,01\ \mu_B$/at. Fe pour le carbure de Hägg,
$1,85 \pm 0,01\ \mu_B$/at. Fe pour la cémentite.

Ce moment de l'atome de fer dans la cémentite est en excellent accord avec les mesures effectuées sur la cémentite pure préparée par synthèse directe [4].

Ces analogies profondes que présentent le carbure de Hägg et la cémentite, permettent d'expliquer l'action analogue que divers substituants, métalliques ou non, ont tant sur la stabilité que sur la température de Curie.

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) J.-P. SÉNATEUR, R. FRUCHART et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1615.

(2) E. STENBERG, *Acta Chem. Scand.*, 15, n° 4, 1961, p. 861-869.

(3) R. FRUCHART, *Thèse*, Lille, 1958; *Ann. Chim.*, 13, n° 4, 1959, p. 1267.

(4) W. STUCKENS, *Thèse*, Paris, 1962.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique à haute température de la phase non stœchiométrique* $Ni_{3\pm x}S_2$. Note (*) de MM. **Gérard Liné** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de $Ni_{3\pm x}S_2$ par radiocristallographie au-dessus de 550° montre l'existence d'une structure de haute température impossible à maintenir par trempe; à l'intérieur du large domaine monophasé, l'augmentation du nombre de lacunes de nickel se traduit par une diminution du paramètre.

Le sulfure de nickel $Ni_3S_2$, stœchiométrique jusqu'à 550°C, se transforme à plus haute température en une phase stable dans un vaste domaine de composition. Les limites de ce domaine apparaissent sur la figure 1 qui traduit le diagramme de Bornemann ([1]) établi par analyse thermique et micrographie et modifié par Rosenqvist ([2]). Nous donnons, ici, les résultats cristallographiques de notre étude de cette phase non stœchiométrique $Ni_{3\pm x}S_2$, ou phase β.

La préparation d'un échantillon était faite par synthèse directe des éléments purs dans une ampoule de silice vide d'air, au four électrique. Après un broyage prolongé, l'échantillon était porté à la température à laquelle nous voulions le stabiliser. Mais pour ce sulfure la trempe, même brutale, ne conserve pas la structure de haute température. Les études antérieures [([1]) à ([5])] avaient buté sur cet obstacle.

Nous avons voulu examiner le composé β directement, par diffraction des rayons X sur un échantillon porté au-dessus de 550°. Auparavant, nous avons vérifié qu'aucun écart à la stœchiométrie n'est décelable pour le composé de basse température $Ni_3S_2$ qui a une structure rhomboédrique [Peacock ([6])].

Les diagrammes de rayons X ont été effectués à haute température avec une chambre U. N. I. C. A. M. S 70. L'échantillon pulvérisé était disposé dans une ampoule capillaire en silice, vide d'air.

Les premiers clichés effectués au-dessus de 550° démontrèrent définitivement l'existence d'une structure distincte pour la phase de haute température β. Le système de raies donné par $Ni_3S_2$ rhomboédrique disparaît pour être remplacé par un nouvel ensemble de raies entièrement différent.

Les distances réticulaires correspondant aux seules raies observées figurent sur le tableau I. Ces raies satisfont aux conditions du système cubique à faces centrées : $h + k = 2n$, $h + 1 = 2n$; nous avons, en outre : $h + k + l = 2n + 1$ ou $4n$.

Le volume de la maille cubique : 142 Å$^3$ vers 640°, correspond à un peu plus du double du volume de la maille de $Ni_3S_2$ rhomboédrique : 67,9 Å$^3$. Pour 40,0 % d'atomes de soufre, il y a donc 6 Ni et 4 S par maille cubique de β.

TABLEAU I

*Phase β pour 40,0 % d'atomes de soufre à 640°C.*

| d (Å). | hkl. | a (Å). |
|---|---|---|
| 3,001 ± 0,01 | 111 | 5,197 ± 0,02 |
| 1,842 ± 0,003 | 220 | 5,209 ± 0,01 |
| 1,576 ± 0,002 | 311 | 5,228 ± 0,009 |
| 1,307 ± 0,001 | 400 | 5,228 ± 0,005 |
| 1,065 ± 0,001 | 422 | 5,217 ± 0,006 |

Nous avons essayé de préciser la nature de cette structure et des défauts qui l'accompagnent. La condition $h + k + l = 2n + 1$ ou $4n$, n'est pas compatible avec les réseaux à faces centrées et est donc fortuite. Son origine doit être trouvée dans les positions respectives des atomes de soufre et de nickel et dans le fait que $f_{Ni} \simeq 2 f_S$ dans l'étendue du spectre observé. Compte tenu de l'hypothèse légitime d'un réseau de soufre compact,

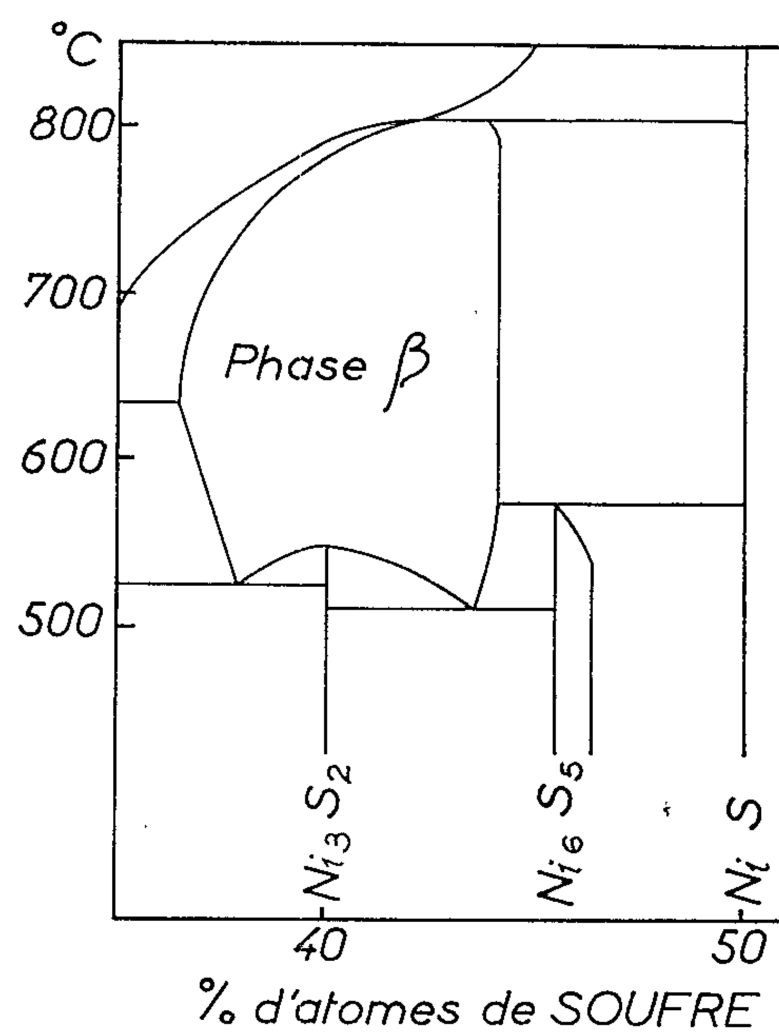



Fig. 1. — Diagramme Ni-S partiel, d'après Rosenqvist.

le groupe spatial $F\bar{4}3m$ est compatible, à condition d'admettre de nombreuses lacunes de nickel, soit :

4 S en : 3/4, 3/4, 3/4; 1/4, 3/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4; 3/4, 1/4, 1/4.

6 Ni répartis entre :

les sites tétraédriques : 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2;

les sites octaédriques : 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4.

Nous ne pouvons fixer complètement la répartition des nickels en comparant les intensités relatives observées avec celles qu'on peut calculer. Il apparaît cependant que cette répartition est comprise entre : *a.* 4 Ni

dans les sites tétraédriques, 2 Ni dans les sites octaédriques et *b*. 3 Ni dans les sites tétraédriques, 3 Ni dans les sites octaédriques.

Sur la figure 2 est représentée la variation du volume de la maille, à 640°; lorsque le sulfure s'appauvrit en nickel, la maille cristalline subit une importante contraction qui correspond à un nombre croissant de lacunes métalliques.

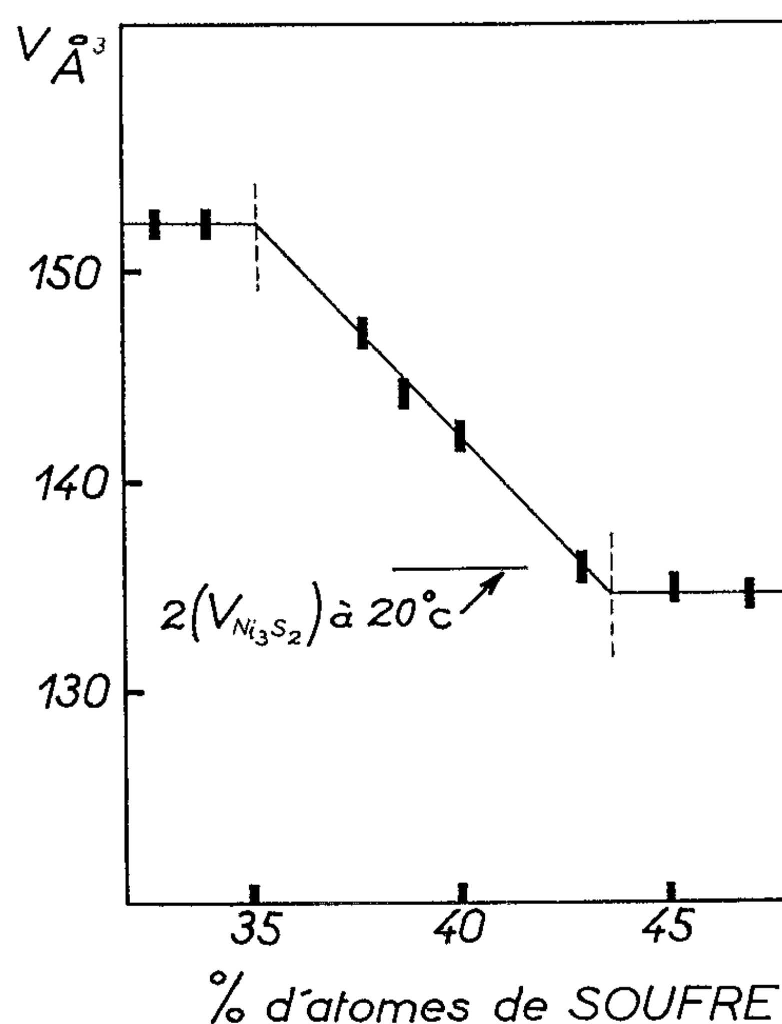



Fig .2. — Variation du volume de la maille de β en fonction de la composition de la phase.

Nous avons vu que pour la composition correspondant à $Ni_3S_2$, six des huit sites possibles sont occupés. La limite de phase du côté le plus riche en nickel, $Ni_{3,68}S_2$, montre que l'occupation complète des sites n'est jamais réalisée.

La notation $Ni_{4-z}\square_z S_2$ semble plus logique que $Ni_{3\pm x}S_2$, notation habituellement utilisée. La latitude de variation de $z$ dépend de la température (*fig.* 1), elle est maximale à 640° : $0{,}32 \leq z \leq 1{,}44$, la composition limite $Ni_4S_2$ n'étant jamais atteinte.

(*) Séance du 25 mars 1963.

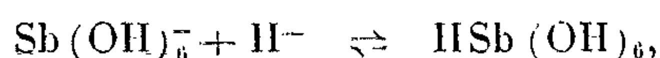
(1) K. Bornemann, *Métallurgie*, 5, 1908, p. 13 et 7, 1910, p. 667.
(2) T. Rosenqvist, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.
(3) D. Lunqvist, *Arkiv. f. Kemi., Min. Och. Geol.*, 24 A, n° 21, 1947, p. 1.
(4) M. A. Sokolova, *Doklady Akademii Nauk S. S. S. R.*, 1, n° 6, 1956, p. 1440 et 106, n° 2, 1956, p. 286.
(5) G. Kullerud et R. A. Yund, *Ann. Rept. Direct. Geoph. Lab.* (1958-1959), Carnegie Institute, Washington Year Book, 1958, p. 139.
(6) M. A. Peacock, *Univ. of Toronto Studies, Geol. Ser.*, 51, 1947, p. 59.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E. N. S. C. P.*,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des équilibres dans les solutions récentes de polyantimoniates.* Note (*) de M. **Jean Lefebvre** et Mme **Henriette Maria**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une solution fraîchement acidifiée de $Sb(OH)_6^-$ (notation abrégée : $Sb^-$) existent des monoantimoniates : $Sb^-$, HSb, et des dodécaantimoniates : $H_4Sb_{12}^{8-}$, $H_5Sb_{12}^{7-}$, $H_6Sb_{12}^{6-}$, $H_7Sb_{12}^{5-}$, $H_8Sb_{12}^{4-}$, $H_9Sb_{12}^{3-}$. Comparé à l'acide monoantimonique dont la constante de dissociation est $10^{-2,55}$, l'acide dodécaantimonique possède quatre acidités plus fortes ($k_1$, $k_2$, $k_3$ supérieurs à $10^{-1,55}$, $k_4 = 10^{-1,55}$) et quatre acidités plus faibles ($k_5 = 10^{-2,95}$, $k_6 = 10^{-4,35}$, $k_7 = 10^{-5,75}$, $k_8 = 10^{-7,15}$).

Dans ce travail, les équilibres résultant de l'action d'un acide fort sur un hexahydroxoantimoniate d'ammonium quaternaire en solution aqueuse ont été analysés par des mesures d'acidité. A cause des phénomènes cinétiques décrits précédemment ([1]), cette acidité dépend non seulement de la composition et de la concentration des solutions mais aussi de leur âge. Il existe cependant un cas particulier, celui des solutions diluées ($10^{-3}$ at-g d'antimoine par litre, ou moins) où l'acidité ne dépend pas du facteur temps parce qu'il n'y a pas formation de polyantimoniate. Dans ces conditions (courbe de titrage I) les équilibres correspondent à la réaction simple



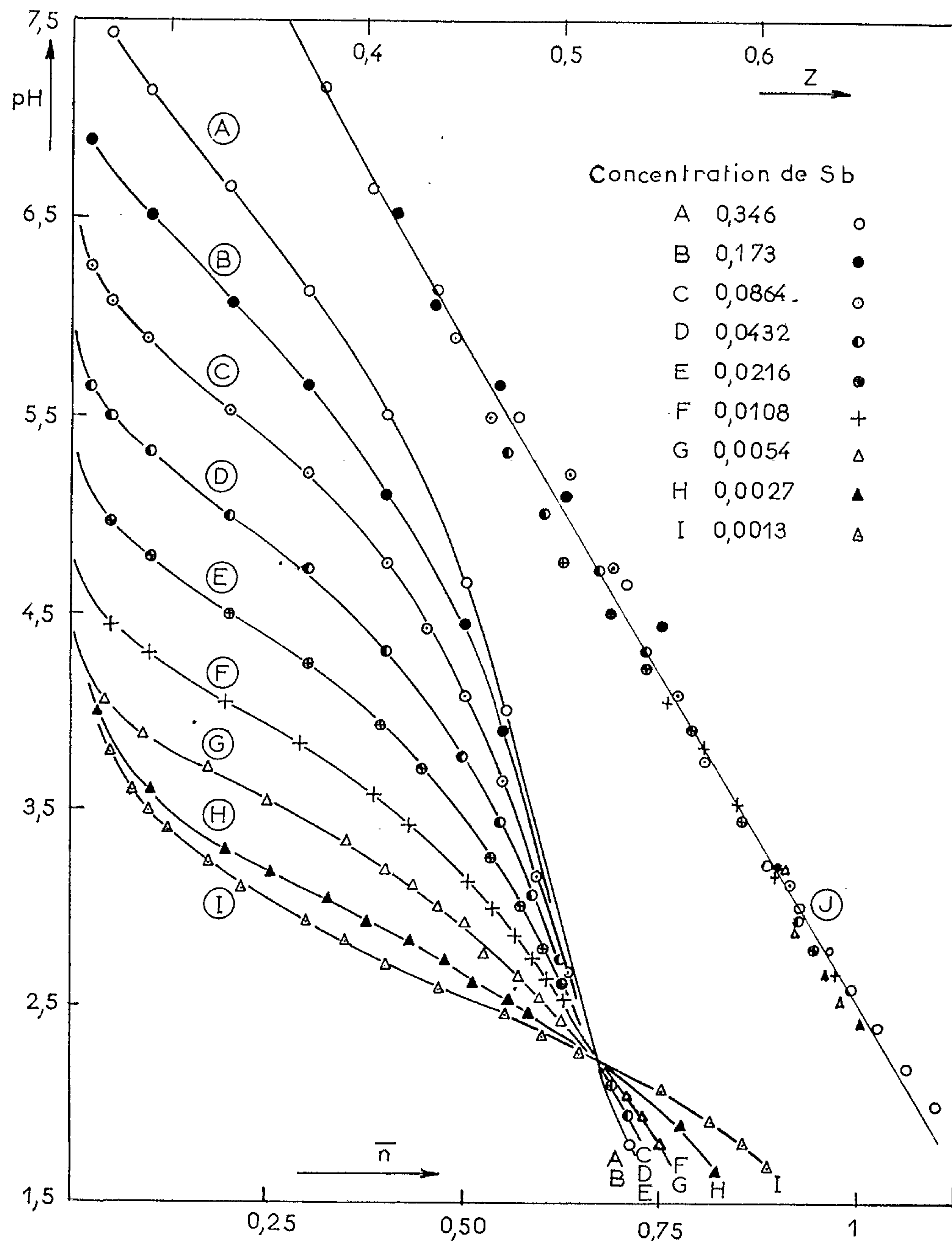
$$Sb(OH)_6^- + H^+ \rightleftarrows HSb(OH)_6,$$

constante $k = 10^{-2,55}$, à 25°C, en présence de $(CH_3)_4NCl$ 0,5 M.

Pour les équilibres en solutions plus concentrées, on ne peut plus négliger le facteur temps car *seuls les polyantimoniates jeunes ont la propriété d'être en équilibre réversible entre eux et avec les espèces monocondensées.* Comme ils se forment très rapidement et ne vieillissent qu'assez lentement, nous avons pu éliminer au maximum l'irréversibilité due au vieillissement en n'opérant que sur des mélanges fraîchement préparés à partir de $(CH_3)_4NSb(OH)_6$ et HCl. Les solutions renfermaient également du $(CH_3)_4NCl$, ajouté avant HCl, pour que leur force ionique ait une valeur constante, proche de 0,5. Entre le début de l'acidification et le moment où l'acidité de la solution était mesurée, il ne s'écoulait jamais plus de 1 mn à 25°C.

Dans la figure rassemblant les résultats obtenus, $\bar{n}$ est la proportion d'acide fort combiné à l'antimoniate. L'intérêt de cette représentation est de mettre en évidence un *point isohydrique* de coordonnées : pH 2,25 et $\bar{n} = 0,67$. D'autre part, les courbes extrêmes B et I, correspondant respectivement au titrage de 0,173 et 0,0013 at-g d'antimoine par litre, représentent les limites du réseau entre pH 4 et 1,8. En effet, dans ce domaine d'acidités, la composition des mélanges n'est pas modifiée lorsque leur concentration passe de 0,0013 à une valeur inférieure ou lorsqu'elle passe de 0,173 à une valeur supérieure.

Ainsi lorsqu'on titre un hexahydroxoantimoniate de concentration supérieure à 0,0013 M par un acide fort, la condensation de l'antimoine




Courbes de titrage de $(CH_3)_4N\,Sb(OH)_6$ par HCl
$n$, acide combiné à Sb total (A à I);
Z, acide combiné à Sb polycondensé (J).

augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une proportion d'ions hydronium combinés égale à 2/3. Ceci n'implique pas nécessairement qu'un

seul polyantimoniate de composition $SbH_{2/3}^{-1/3}$ soit formé. D'après les travaux antérieurs sur le point isohydrique [2], il y a deux autres possibilités : soit l'existence de plusieurs polyantimoniates ayant des compositions différentes mais le même degré de condensation, soit l'existence de plusieurs polyantimoniates ayant des degrés de condensation différents mais la même composition $H^+/Sb^- = 2/3$.

L'examen de la courbe de titrage A ou B permet d'écarter le cas d'un seul polyantimoniate ou celui de plusieurs polyantimoniates ayant même composition. En effet, cette courbe qui entre pH 4 et 1,8 ne se déplace plus par augmentation de la concentration correspond au titrage de l'antimoine polycondensé à l'exclusion de toute forme monocondensée. Or, dans cette région, la proportion d'acide combiné varie très nettement puisqu'elle passe de 0,56 (pH 4) à 0,71 (pH 1,8), de sorte qu'il existe plusieurs polyantimoniates différant pas leur composition, donc ayant même degré de condensation.

Pour déterminer *le degré de condensation* commun à ces divers polyantimoniates, nous avons utilisé la méthode de la surface potentiométrique [3]. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus (N, nombre de molécules formées à partir d'un atome d'antimoine; $\alpha$, proportion d'antimoine monocondensé; $n$, degré de condensation), au point isohydrique, pour les différentes dilutions étudiées :

| | A. | B. | C. | D. | E. | F. | G. | H. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S. . . . . . . . | 3,757 | 3,484 | 3,211 | 2,941 | 2,675 | 2,434 | 2,216 | 2,044 |
| N . . . . . . . | 0,09 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,16 | 0,24 | 0,37 | 0,65 |
| $\alpha$. . . . . . . . | 0,007 | 0,013 | 0,024 | 0,045 | 0,088 | 0,17 | 0,313 | 0,615 |
| $n$. . . . . . . . | 12 | 12 | 12 | 13 | 13 | 12 | 12 | 11 |

Le degré de condensation des polyantimoniates est constamment égal à 12 quelle que soit la dilution; le même résultat a été obtenu dans tout le domaine des pH. La constante de l'équilibre entre antimoine monocondensé ($Sb^- + HSb$) et antimoine polycondensé ($Sb\ total - Sb^- - HSb$) est

$$\frac{(\text{Sb monocond.})^{12}}{(\text{Sb polycond.})} = 10^{-31} \quad \text{(au point isohydrique).}$$

A l'aide de cette constante, on retrouve bien les conditions de concentrations nécessaires pour obtenir soit une disparition presque totale des polyantimoniates ($c = 0{,}0011$ pour 98 % d'antimoine à l'état monocondensé), soit une disparition presque totale de l'antimoine monocondensé ($c = 0{,}108$ pour 98 % d'antimoine à l'état dodécacondensé).

Pour préciser la *composition* des polyantimoniates nous avons déterminé dans tout le domaine des pH et des concentrations la proportion d'acide combiné par atome d'antimoine polycondensé, c'est-à-dire la quantité

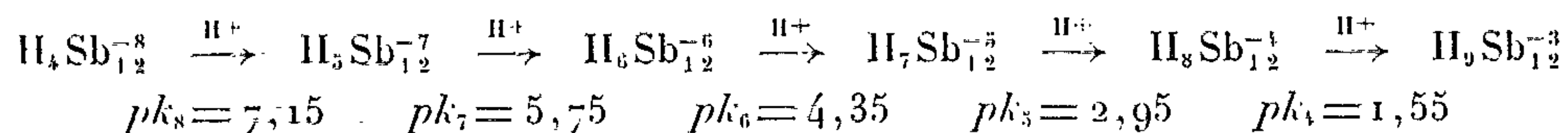
$$Z = \frac{\overline{n} - V(\text{HSb})}{1 - V(\text{Sb}^-) - V(\text{HSb})}.$$

Représentée en fonction du pH (*fig.*) cette composition présente les caractéristiques suivantes :

*a.* elle est indépendante de la dilution, ce qui confirme l'existence d'un degré de condensation unique pour tous les polyantimoniates;

*b.* aux pH élevés elle tend vers la valeur $H^+/Sb^- = 1/3$, à laquelle correspond par conséquent un polyantimoniate de formule $H_4Sb_{12}^{-8}$;

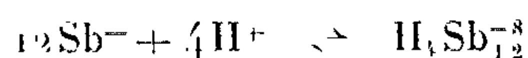
*c.* en dessous de pH 6, elle varie de façon presque linéaire et avec une pente très raide, ce qui indique que la neutralisation de $H_4Sb_{12}^{-8}$ par les ions hydronium procède par étapes nombreuses et imbriquées les unes dans les autres. Dans le domaine de pH étudié par potentiométrie cinq de ces étapes peuvent être mises en évidence :



$$H_4Sb_{12}^{-8} \xrightarrow{H^+} H_5Sb_{12}^{-7} \xrightarrow{H^+} H_6Sb_{12}^{-6} \xrightarrow{H^+} H_7Sb_{12}^{-5} \xrightarrow{H^+} H_8Sb_{12}^{-4} \xrightarrow{H^+} H_9Sb_{12}^{-3}$$
$$pk_8 = 7,15 \quad pk_7 = 5,75 \quad pk_6 = 4,35 \quad pk_5 = 2,95 \quad pk_4 = 1,55$$

La composition calculée à partir de ces constantes est représentée par la courbe J.

Pour obtenir une preuve plus directe de l'existence du polyantimoniate le plus basique nous avons titré par HCl une solution très concentrée (3M) de $(CH_3)_4NSb(OH_6)$. Dans ces conditions, le début du titrage se déroule en milieu fortement basique et l'on obtient un point équivalent vers pH 8 pour 0,30 équivalent d'acide fort par $Sb^-$. Or, pour l'équilibre



$$12Sb^- + 4H^+ \rightarrow H_4Sb_{12}^{-8}$$

de constante $K = 10^{33,3}$ (calculée à l'aide des diverses constantes déterminées précédemment), on trouve que le rendement en polyantimoniate, à pH 8 et pour la concentration étudiée, doit être de 80 %, ce qui est en accord avec le nombre donné par l'expérience à 10 % près.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) J. Lefebvre et Mme H. Maria, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2400.

(2) J. Bye, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 391; P. Souchay, *Ibid.*, 1953, p. 395; J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 570.

(3) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553. Si S est la surface potentiométrique $\int_0^{\bar{n}} \mathrm{pH}\, d\bar{n}$, V le volume de la solution renfermant 1 at-g d'antimoine, N le nombre de molécules correspondant à 1 Sb, *n* le degré de condensation, on a

$$N = 1 + \frac{\partial S}{\partial \log V}; \qquad -\log V(Sb^-) = S - \bar{n}\,\mathrm{pH} - 0,434\frac{\partial S}{\partial \log V}$$

$$(HSb) = (Sb^-)\frac{(H^+)}{10^{-2,55}}; \qquad n = \frac{1 - V(Sb^-) - V(HSb)}{N - V(Sb^-) - V(HSb)}.$$

(*Faculté des Sciences de Marseille, Laboratoire de Chimie, MPC III.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés oxydantes de la solution molybdique.* Note (*) de M. **Paul Ricol**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le cobalt réduit très facilement la solution molybdique. Après formation passagère de bleu de molybdène, on aboutit finalement à une solution d'un sel de cobalt, dont la composition correspond, soit exactement, soit approximativement à ($MoO_3$ . 1 CoO.

Il s'agit de la solution obtenue, par dissolution de l'anhydride molybdique dans l'eau, à l'ébullition; il faut opérer dans un ballon de silice fondue, pour éviter la formation d'acide silicomolybdique. On réduit à 100 ml — en une ou plusieurs fois — 1 l d'eau distillée additionnée de 3 g d'anhydride. Après un long repos, ou une énergique centrifugation, on obtient une liqueur, qui doit être limpide et incolore.

Une telle solution (2,36 g de $MoO_3$ au litre : pH 2,3) est mise au contact de lames de cobalt décapées (1 ml de solution pour 1 $cm^2$ de surface métallique) à la température ordinaire. Dès le contact, une coloration bleue intense apparaît. Elle s'accentue, puis s'atténue et quelques semaines après, la solution présente une coloration rose, avec des reflets jaunes. Les lames de métal sont devenues noires, et un dépôt couleur rouille est apparu. Ce dépôt est isolé par décantation, et la solution soigneusement filtrée, est remise au contact de lames de cobalt décapées. On laisse le tout au repos quelques semaines encore, et l'on répète l'opération précédente, autant de fois qu'il est nécessaire, jusqu'à obtention d'une solution franchement rose.

Le molybdène est dosé par $H_2S$ agissant sous pression ([1]). Après saturation, on chauffe 1 h au bain-marie (ébullition). On recommence et l'on filtre. Le cobalt est dosé, sous la forme de sulfate de cobalt (après élimination de $MoS_3$).

*Étude d'une solution* (pH 6,4). — Évaporée très lentement (40°C), elle fournit une poudre bleue violette (4,32 g/l), soluble dans les acides.

*Composition.* — Elle correspond à ($MoO_3$ . 1 CoO).

L'examen spectrographique ultraviolet indique la présence de 0,1 % de Si ($SiO_2$).

Comportement thermique sous pression réduite : $10^{-5}$ mm de mercure (thermobalance Ugine-Eyraud) :

1° à 350°C le produit a perdu la presque totalité de son eau;

2° entre 350 et 900°C on observe une nouvelle perte; elle correspond à 0,5 % de son poids. Après calcination le produit est devenu un peu plus clair.

Diagramme de diffraction des rayons X (raies Co . $K_\alpha$).

Les résultats figurant dans la colonne I, se rapportent à la poudre non calcinée; ceux de la colonne II, à la poudre calcinée 7 h à 650°C; ceux

de la colonne III à la poudre préalablement soumise à deux calcinations successives (7 h à 650°C et 3 h à 950°C).

| I. | | II. | | III. | |
|---|---|---|---|---|---|
| *d.* | $\frac{I}{I_0}$. | *d.* | $\frac{I}{I_0}$. | *d.* | $\frac{I}{I_0}$. |
| 9,248 | 0,38 | 6,85 | 0,07 | 6,27 | 0,65 |
| 6,676 | 0,51 | 4,73 | 0,05 | 5,535 | 0,05 |
| 5,282 | 0,05 | 3,86 | 0,19 | 4,730 | 0,06 |
| 4,250 | 0,26 | 3,537 | 0,12 | 3,750 | 0,09 |
| 3,946 | 0,24 | 3,39 | 1,00 | 3,520 | 0,26 |
| 3,831 | 0,26 | 3,168 | 0,20 | 3,369 | 0,14 |
| 3,305 | 1,00 | 2,811 | 0,18 | 3,131 | 1,00 |
| 3,042 | 0,97 | 2,747 | 0,08 | 2,754 | 0,35 |
| 2,910 | 0,32 | 2,68 | 0,22 | 2,332 | 0,09 |
| 2,727 | 0,34 | 2,462 | 0,09 | 2,216 | 0,10 |
| 2,507 | 0,17 | 2,332 | 0,12 | 2,089 | 0,42 |
| 2,266 | 0,12 | 2,252 | 0,12 | 1,984 | 0,05 |
| 2,190 | 0,15 | 2,182 | 0,07 | 1,918 | 0,12 |
| 2,124 | 0,21 | 2,085 | 0,11 | 1,825 | 0,03 |
| | | 2,015 | 0,08 | 1,737 | 0,12 |
| | | 1,931 | 0,13 | 1,642 | 0,06 |
| | | 1,760 | 0,12 | 1,605 | 0,14 |
| | | 1,717 | 0,14 | 1,509 | 0,17 |
| | | | | 1,476 | 0,09 |
| | | | | 1,445 | 0,05 |
| | | | | 1,418 | 0,06 |
| | | | | 1,403 | 0,08 |

Le diagramme relatif au produit calciné à 650°C (colonne II) semble identique à celui obtenu par F. Corbet (²) et qui se rapportait au molybdate normal de cobalt ($MoO_3 . 1\ CoO$), calciné à une température supérieure à 350°C. Celui relatif au produit calciné à 950°C (colonne III), semble identique à ceux obtenus par Colleuille (³), Engelhard (⁴) et F. Corbet : ces trois résultats se rapportaient au molybdate normal calciné à haute température. Les résultats figurant dans la colonne I, sont voisins de ceux signalés par F. Corbet, et qui concernaient le molybdate de cobalt normal, avant tout traitement thermique.

L'étude des diagrammes de diffraction correspondant aux produits hydratés, nous a révélé que la structure cristalline de plusieurs de ces échantillons, était imparfaite.

*Remarque.* — Vingt solutions ont été préparées par ce procédé. La composition de quatre d'entre elles, correspond à ($MoO_3 . 1\ CoO$). Celle de dix autres, s'en écarte de 1 % et celle des dernières de 2 % (cet écart est évidemment sensible, mais la difficulté du dosage est très réelle). Observons que ce mode de préparation évite l'emploi des réactifs habituels : paramolybdate d'ammonium, sels de cobalt, ammoniaque.

On trouve dans la littérature, peu de renseignements se rapportant à la réduction d'une solution d'anhydride molybdique, par les métaux. Berzelius ([5]), Guichard ([6]) indiquent que Mo, Zn, Al, Fe, Pb, Cu conduisent à la formation de bleu de molybdène, lorsqu'ils agissent sur $MoO_3$, en suspension dans l'eau.

En réalité, la solution diluée d'anhydride molybdique est bien réduite très facilement par un grand nombre de métaux, mais la formation du bleu de molybdène n'est souvent que transitoire. C'est en particulier le cas, pour tous les métaux signalés précédemment (Mo excepté).

Nous étudions actuellement l'action du nickel, du zinc, etc., ainsi que la composition des dépôts signalés ci-dessus.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 1544.

([2]) F. CORBET, *Thèse*, Lyon, 1960.

([3]) COLLEILLE, *Thèse*, Lyon, 1955.

([4]) ENGELHARD, *Thèse*, Lyon, 1959.

([5]) BERZELIUS, *Pogg. Ann.*, 6, 1827, p. 387.

([6]) GUICHARD, *Ann. Chem.*, série 23, 1901.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Centrale Lyonnaise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le butène-2 olide.*
Note (*) de M^lle^ **Suzanne Ducher**, présentée par M. Marcel Delépine.

Si l'acide succinique est le produit couramment obtenu par évolution spontanée du buténolide, en milieu légèrement acide, il est possible d'isoler l'oxo-4 butanoïque intermédiaire, sous sa forme trimère. Des conditions expérimentales particulières peuvent donner naissance à de l'acide maléique ou de l'acide fumarique.

Lors des rectifications du butène-2 olide, les queues de distillation, abandonnées à l'air, prennent assez rapidement en masse et fournissent le plus souvent de l'acide succinique, caractérisé par son point de fusion F 185°, un dosage d'acidité (59 pour 59) et son sel de benzylammonium F 147° (1), et l'identité des spectres infrarouges des deux solides avec ceux d'acide et sel purs. La formation d'acide succinique peut s'expliquer par l'hydrolyse acide de la γ-lactone, s'accompagnant d'un transfert électronique concerté qui engendre l'oxo-4 butanoïque (2), ce dernier s'oxydant rapidement à l'air : . . . . .

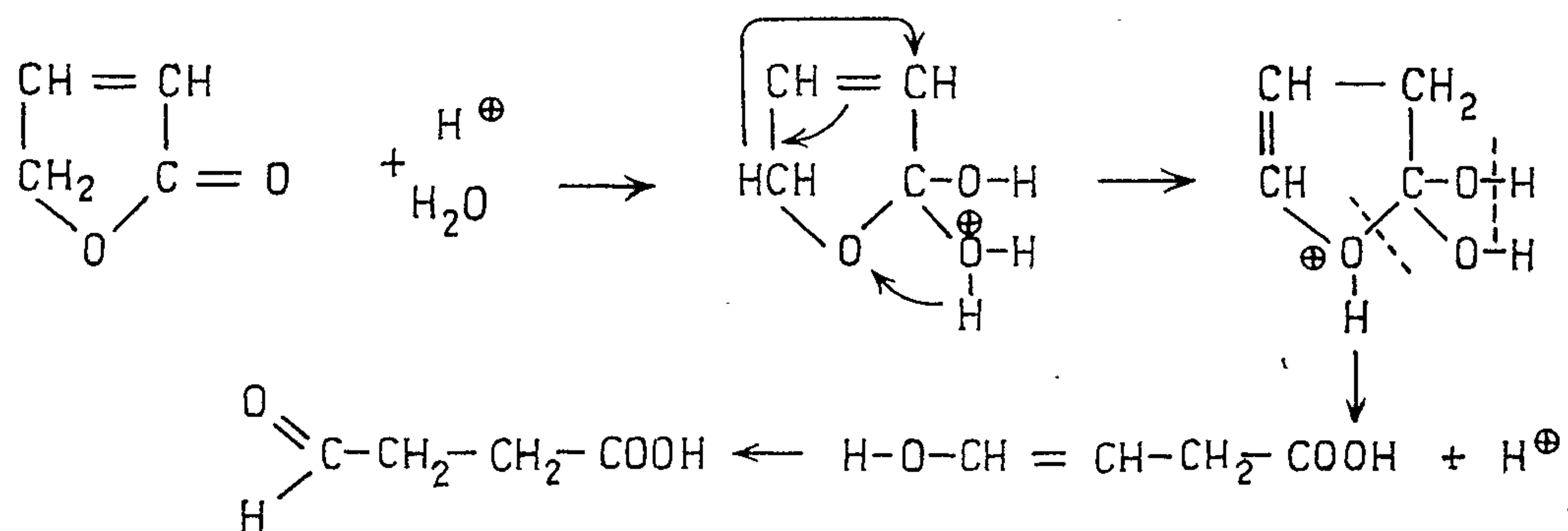
Il semble que cette ouverture du cycle lactonique ne se fasse volontiers que dans un milieu resté légèrement acide. C'est ainsi qu'une solution aqueuse de lactone, maintenue à 20°, dans laquelle on a fait barboter de l'oxygène pendant plus de 200 h, fournit uniquement le buténolide intact (constantes et spectres infrarouges et Raman). Ce résultat rejoint celui de l'alcoolyse : les oxo-4 butanoates d'alcoyle et leurs produits d'isomérisation et de condensation apparaissent seulement en milieu franchement acide et à 115° (2).

D'autre part, l'oxydation intéresse indiscutablement une substance non cyclique puisque le buténolide se transforme en lactone erythronique, sous l'action de permanganate de potassium ou de chlorate de baryum et d'argent [(3), (4), (5)].

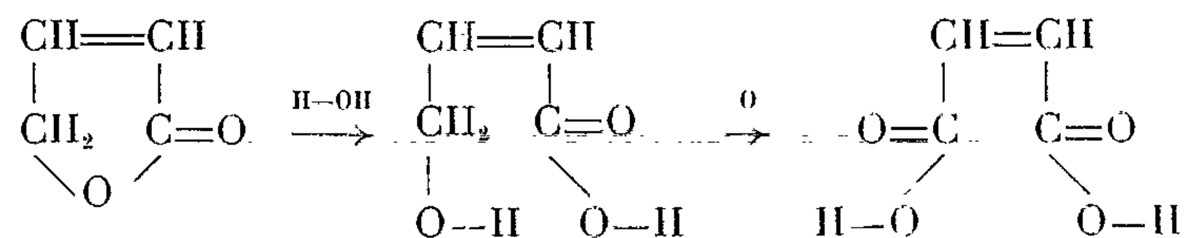
Il nous a cependant été impossible d'isoler l'acide oxo-4 butanoïque par hydrolyse acide de buténolide pur, réalisée à froid ou à chaud, le produit se résinifiant en une laque dure (2). Par contre, les fractions de têtes, séparées lors de rectification de lactone non saturée, s'altèrent rapidement à température ordinaire et nous ont permis de retrouver une certaine quantité d'acide aldéhyde succinique sous sa forme trimère. Ces fractions de têtes, qui sont toujours franchement acides du fait même de la préparation du dihydroxy-3.4 butanoïque générateur de buténolide et d'hydroxy-3 butanolide (6), deviennent brunes et visqueuses. Un essai de distillation effectué sur des fractions vieilles de trois à quatre mois, ne libère qu'une infime partie de produits volatils, sous 10 à 15 mm de pression. Un vide plus poussé, allant de pair avec un chauffage plus important, entraîne une décomposition du liquide brun et la récupération de

quelques centimètres cubes de distillat, légèrement brunâtre, recueilli entre 70 et 95° sous 3 mm, qui cristallise en partie. Les cristaux, fins et blancs, acides, recristallisés dans l'acétate d'éthyle, fondent à 169° et ont été identifiés comme forme trimère de l'oxo-4 butanoïque [(7), (8)]. Si ces cristaux sont abandonnés huit jours au sein du liquide générateur, à l'air libre, la prise en masse intéresse alors tout le liquide et l'acide succinique est le seul produit récupérable. La transformation du buténolide en acide aldéhyde succinique est donc indiscutable, comme le prouvait déjà l'obtention de la semicarbazone de l'acide aldéhyde après agitation à froid de la lactone insaturée avec le chlorhydrate de semicarbazide (2).

Si l'acide succinique est en général le solide apparaissant par attente, dans les 2 ou 3 ml résiduels lors d'une rectification soignée du buténolide, sa formation n'est cependant pas d'une règle absolue. Dans certains cas,



les non distillés se solidifient rapidement en longues aiguilles, à caractères acide et non saturé, identifiées comme étant de l'acide maléique F 130°,5 (9), indice d'acidité 58,1 pour 58, sel acide de S-benzylisothiouronium F 177° (déc.) (10). L'acide maléique apparaît lors des rectifications traitant une lactone déjà très purifiée (après plusieurs distillations à la colonne à bande tournante). Sa naissance résulterait de l'ouverture du cycle sans prototropie, suivie de l'oxydation de la fonction alcool apparue, oxydation facilitée sans doute par la température atteinte lors de la distillation :



Une seule fois, la rectification poussée du buténolide a fourni de fins cristaux en lamelles, acides et insaturés, ne fondant pas mais se sublimant vers 200°, caractérisés comme échantillon d'acide fumarique grâce à l'indice d'acidité (58 pour 58), à la formation de sel de S-benzylisothiouronium F 181° (déc.) ou $F_{inst}$ 201° (10) et identité des spectres infrarouges de l'acide et du sel avec ceux correspondant à des produits purs. Le changement de

structure, cis avec la lactone devenant trans en série fumarique, pourrait s'être effectué à partir de la formation première d'acide maléique, l'isomérisation de ce dernier étant reconnue facile (11).

(*) Séance du 11 mars 1963.
(1) R. BOUDET, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 390.
(2) S. DUCHER, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 460.
(3) LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1907, p. 1114.
(4) BRAUN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 228.
(5) GLATTFELD et FORBUCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1419.
(6) R. RAMBAUD, S. DUCHER et R. BOUDET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1419.
(7) E. CARRIÈRE, *Ann. Chim.*, 17, 1922, p. 41.
(8) S. DUCHER, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1241.
(9) KEMPF, *J. Prakt. Chem.*, 78, 1908, p. 239.
(10) S. VEIBEL et H. LILLEBUND, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1157.
(11) CIAMICAN et SILBER, *Ber. der deutche Chem. ges.*, 36, 1903, p. 4267.

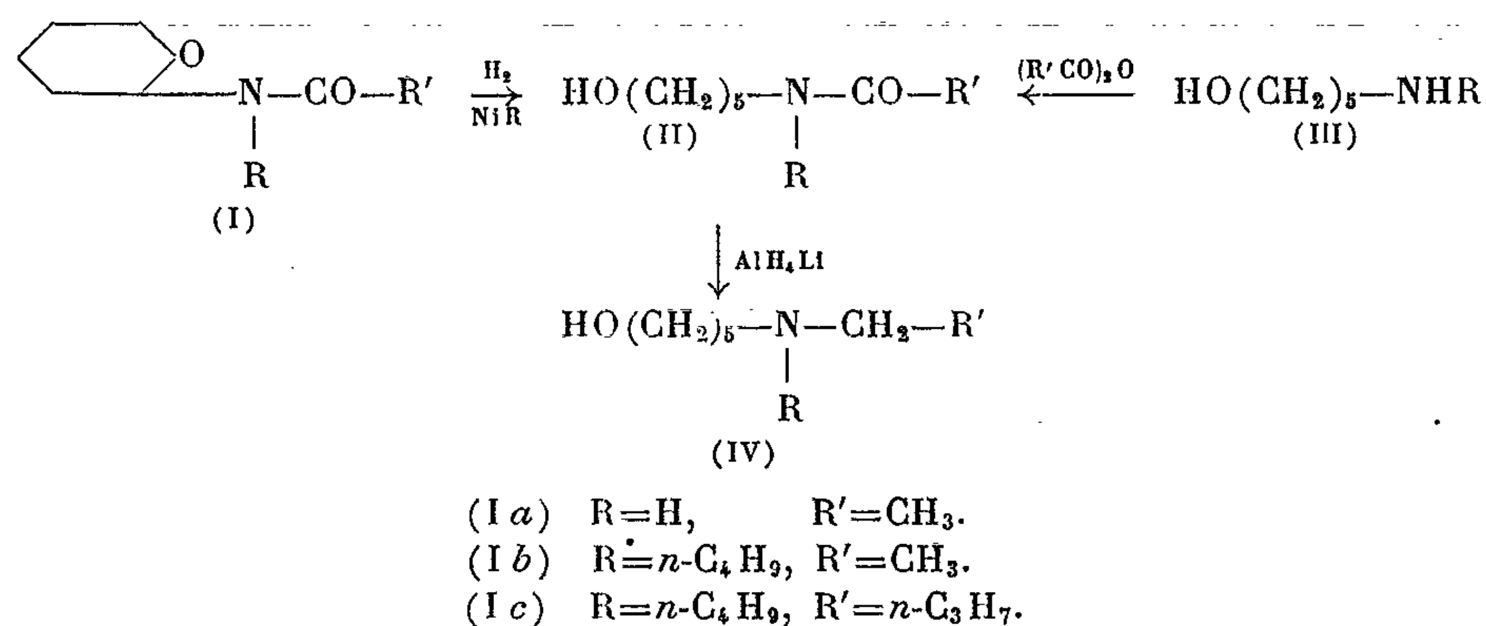
*(Faculté des Sciences de Dakar, Sénégal.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation de N-(α-tétrahydropyrannyl) amides*. Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **André Venot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les N-(α-tétrahydropyrannyl) amides sont hydrogénés à 130-145° sur nickel de Raney en N-(ω-hydroxyamyl) amides. Ces amides sont réduits par $AlH_4Li$ en ω-hydroxyamylamines.

Les tétrahydropyrannylamides peuvent être préparés par addition d'amides non substitués au $\Delta^2$-dihydropyranne, généralement en présence d'un peu d'acide [(1), (2)]; les mêmes composés sont obtenus plus facilement par amidolyse d'un α-aminotétrahydropyranne, en particulier du diméthylaminotétrahydropyranne (1). Les tétrahydropyrannylamides complètement substitués à l'azote sont encore plus facilement accessibles par amidation des α-aminotétrahydropyrannes à fonction amine secondaire (3).

L'étude de ces composés nous a montré qu'il était possible d'hydrogénolyser le pont époxydique sans modifier la fonction amide. En présence de nickel de Raney la réaction commence vers 80-100° sous une pression d'hydrogène de 80 à 100 atm; on élève la température jusqu'à 130-145°, ce qui permet d'hydrogéner en quelques heures le tétrahydropyrannylamide (I) en alcoylol amide (II) avec un rendement de 90 à 95 %. Les hydrogénations ont été effectuées en solution dans l'alcool éthylique ou dans l'eau; dans ce dernier solvant la réaction semble un peu moins sélective.




(I *a*) $R=H$, $R'=CH_3$.
(I *b*) $R=n\text{-}C_4H_9$, $R'=CH_3$.
(I *c*) $R=n\text{-}C_4H_9$, $R'=n\text{-}C_3H_7$.

Les alcoylolamides ont été authentifiés par dosage d'hydrogène mobile (méthode de Delaby et Sabetay) et par leur hydrolyse en ω-aminopentanols. Nous les avons également préparés par amidation d'aminoalcools (III) au moyen d'un anhydride d'acide, soit en présence de lessive alcaline, soit au contact de triéthylamine; dans ce dernier cas l'amide ester est saponifié à la température ambiante.

Les ω-hydroxyamylamides (II) ont été hydrogénés par $AlH_4Li$ en aminoalcools (IV). Il semble que les premiers exemples de réduction d'amides

N-substitués en amines par les hydrures doubles métalliques aient été signalés par Mlle Bory et C. Mentzer [4]. Pour appliquer cette réaction aux alcoylolamides nous avons dû utiliser le tétrahydrofuranne comme solvant, prolonger le temps de réaction et terminer la réduction à la température d'ébullition du solvant; l'hydroborure de lithium s'est montré à peu près inactif.

1. N-(ω-HYDROXYAMYL)ACÉTAMIDE, $C_7H_{15}NO_2$. — Sa préparation par acétylation de l'ω-aminopentanol a été brièvement signalée [5]. Nous l'avons obtenu en hydrogénant le tétrahydropyrannylacétamide [[1], [2]] à 140°, sous une pression d'hydrogène de 110 à 80 atm, en présence de nickel de Raney. En solution alcoolique le rendement en amide alcool est de 92 % pour un coefficient de transformation de 90 %; en solution aqueuse on a hydrogéné 89 % du dérivé époxydique avec un rendement de 83 %.

$É_{1,2}$ 163°, $É_{0,3}$ 143°; $n_D^{21}$ 1,4727; $d_4^{21}$ 1,020; R. M. 39,92 (calculé, 39,66); F 12,5-13,2°.

Calculé %, C 57,90; H 10,41; N 9,65; trouvé %, C 57,87; H 10,49; N 9,55.

*Hydrolyse.* — 14,52 g et deux fois la théorie de soude aqueuse à 15 % sont maintenus à douce ébullition pendant 2,30 h. On concentre, extrait à l'alcool isoamylique et distille 9,37 g (91 %) d'ω-hydroxyamylamine, F 36°, inchangé en mélange avec un échantillon authentique [6].

*Hydrogénation.* — On ajoute 0,15 mole d'ω-hydroxyamylacétamide en solution dans 70 ml de tétrahydrofuranne à 0,30 mole de $Al_4HLi$ en présence de 300 ml du même solvant; la solution agitée est maintenue à 30-35° pendant toute la durée de l'addition, abandonnée 2 h à la température ambiante, portée 5 h à 45-50° puis 7 h à doux reflux. Après hydrolyse des dérivés métalliques on distille 16,3 g (83 %) d'éthylamino-5 pentanol-1, $É_{12}$ 117°, F 14°, authentifié par le point de fusion du mélange avec un échantillon d'origine différente [7].

2. N-(ω-HYDROXYAMYL)N-BUTYLACÉTAMIDE, $C_{11}H_{23}NO_2$. — Il a été obtenu (transformé 93 %, Rdt 90 %) par hydrogénation à 130°, 110 à 70 atm, en présence de nickel de Raney du butyltétrahydropyrannylacétamide [3].

$É_{0,8}$ 142-142,5°; $n_D^{20}$ 1,4702; $d_4^{20}$ 0,965; R. M. 58,18 (calculé, 58,47).

Hydrogène mobile : calculé, 1,00; trouvé, 1,003 par acétylation pyridinée.

Pour vérifier la structure de cet amide alcool nous l'avons également préparé par amidation du butylamino-5 pentanol-1 [8]. A 0,15 mole d'amino-alcool, 0,03 mole de triéthylamine et 30 ml de benzène sec on ajoute à 10° une solution de 0,30 mole d'anhydride acétique, 0,33 mole de triéthylamine et 23 ml de benzène. On abandonne 2 h à la température ambiante. Le benzène est chassé sous vide partiel, on ajoute 90 ml d'alcool à 60 % et amène à pH 8 par addition de soude pour hydrolyser l'anhydride qui pourrait subsister. On abandonne une nuit, acidifie jusqu'à pH 6, chasse l'alcool, extrait à l'éther et distille grossièrement 32,8 g d'amide ester

impur, $É_{0,5}$ 130-140°. Après saponification de la fonction ester on distille 25,15 g (83 %) de N-(ω-hydroxyamyl)N-butylacétamide dont les constantes sont identiques à celles de l'échantillon à identifier.

3. N-(ω-HYDROXYAMYL)N-BUTYLBUTYRAMIDE, $C_{13}H_{27}NO_2$. — L'hydrogénation dans les conditions habituelles du tétrahydropyrannylbutylbutyramide (3) le fournit avec un rendement de 94 %.

$É_{0,4}$ 145,5-146°; $n_D^{21,2}$ 1,4681; $d_4^{21,2}$ 0,9456; R.M. 67,42 (calculé, 67,71).

Hydrogène mobile : calculé, 1,00; trouvé, 0,995 par acétylation pyridinée.

Le N-(ω-hydroxyamyl)N-butylbutyramide a été aussi obtenu par action à 0° de l'anhydride butyrique (2 moles) sur une solution de butylamino-5 pentanol-1 dans l'éther agitée en présence d'une solution aqueuse de soude. On abandonne 2 h à 20°, chasse l'éther, rend homogène par addition d'alcool et laisse en repos une nuit. On ajuste le pH à 7,5, chasse l'alcool et dilue par une solution de $K_2CO_3$ jusqu'à formation de deux phases. Par extraction et distillation on isole 88 % de l'amide alcool identique au produit décrit ci-dessus.

*Dibutylamino-5 pentanol-1*, $C_{13}H_{29}NO$. — T. D. Perrine (9) qui l'a préparé par hydrogénolyse de son éther benzylique en donne le point d'ébullition et l'indice. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 95 % par réduction de l'ω-hydroxyamylbutylbutyramide à l'aide de $AlH_4Li$.

$É_9$ 144,5-145°; $n_D^{20}$ 1,4546; $d_4^{20}$ 0,864; R. M. 67,53 (calculé, 67,70).

N % par acidimétrie 6,54 (calculé, 6,50).

Le même aminoalcool est isolé avec un rendement de 96,5 % du produit d'hydrogénation sur nickel de Raney du dibutylaminotétrahydropyranne (10) en solution alcoolique à 20° et à la pression atmosphérique.

*Chloraurate de dibutylamino-5 pentanol-1*, $C_{13}H_{30}NOAuCl_4$. — $F_{inst}$ 70° (bloc d'acier). Au % 35,16 (calculé, 35,50).

(*) Séance du 25 mars 1963.

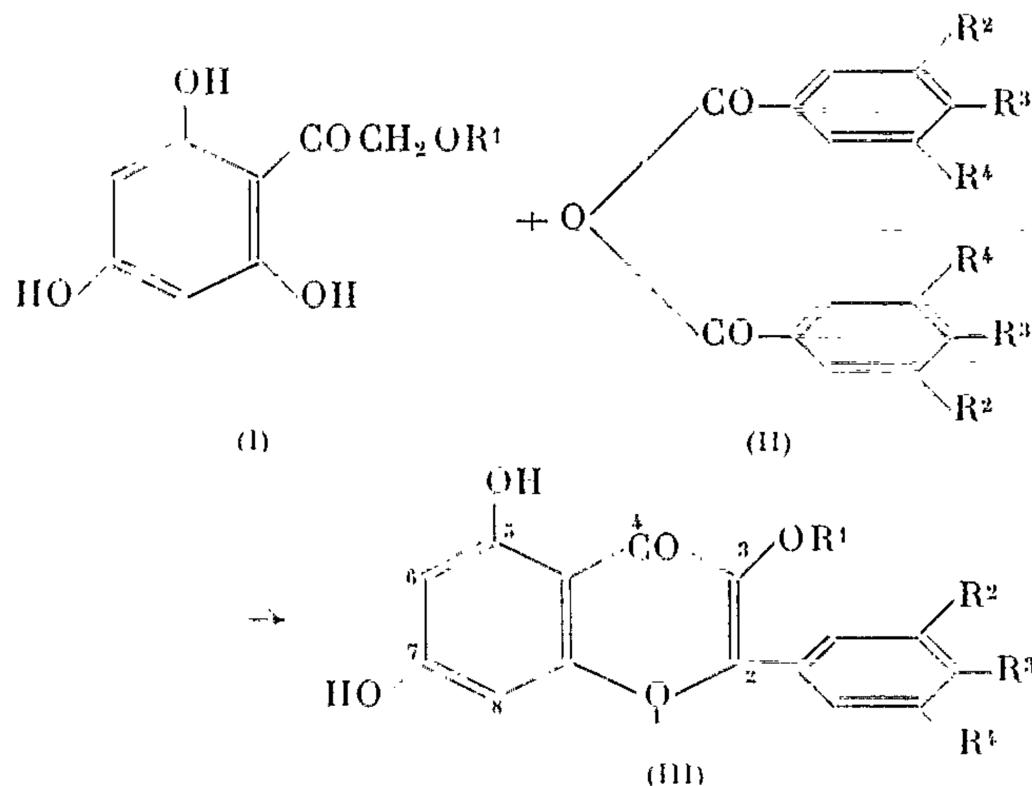
(1) C. GLACET et G. TROUDE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 681.
(2) A. J. SPEZIALE, K. W. RATTS et C. J. MARCO, *J. org. Chem.*, 26, 1961, p. 4311.
(3) C. GLACET et J. VAN OVERBÈKE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 316.
(4) Mlle BORY et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 20, 1953, p. 814.
(5) FUMIO KOICHI et M. IMOTO, *J. chem. Soc. Japan*, 55, 1952, p. 648.
(6) I. SCRIABINE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 14, 1947, p. 455.
(7) C. GLACET et J. C. COUTURIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 2098.
(8) C. GLACET et A. GAUMETON, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 227.
(9) T. D. PERRINE, *J. org. Chem.*, 18, 1953, p. 1356.
(10) J. VAN OVERBÈKE et C. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 936.

(*Laboratoire de Chimie générale et organique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de mono- et di-O-méthylflavonols.* Note (*) de M. **Henri Pachéco** et Mlle **Annie Grouiller**, présentée par M. Marcel Delépine.

Trois flavonols connus : la méthyl-3 quercétine, la méthyl-3′ quercétine ou isorhamnétine, le méthyl-3 kaempférol et trois flavonols nouveaux : la méthyl-3 myricétine; la diméthyl-3.5 quercétine; le diméthyl-3.5 kaempférol, ont été synthétisés selon un procédé qui consiste à condenser thermiquement une ω-hydroxy-cétophénone avec un anhydride aromatique dont les oxhydriles phénoliques sont protégés par le radical benzyle.

Robinson a élaboré [1] une méthode de synthèse des flavonols (III) : condensation thermique d'une ω-hydroxyacétophénone (I) dont le groupement oxhydrile en ω est protégé par un radical benzoyle avec un anhydride d'acide aromatique (II) dont les oxhydriles phénoliques sont aussi protégés par un radical benzoyle. Cette méthode présente toutefois quelques inconvénients; les groupements benzoyles résistent mal à la chaleur, et entrent en compétition avec les anhydrides aromatiques [2].




C'est pourquoi, nous avons condensé l'ω-méthoxy (I, $R^1 = -CH_3$) ou l'ω-benzoyloxyphloracétophénone (I, $R^1 = -COC_6H_5$) avec différents anhydrides d'acides phénoliques dont les oxhydriles sont protégés par le radical benzyle. Plusieurs dérivés benzylés de flavonols ont été ainsi obtenus et utilisés à plusieurs fins; la débenzylation par chauffage avec l'acide chlorhydrique a donné les flavonols correspondants; la benzylation sélective en 7, suivie de la méthylation de l'oxhydrile en 5, puis d'une débenzylation générale a conduit à des flavonols méthylés en 5.

Partie expérimentale. — 1° *Condensation thermique.* — L'ω-hydroxy-acétophénone (1 mole), dont l'oxhydrile en ω est protégé par un groupement méthyle ou benzoyle, est chauffée, pendant 8 h, au bain métallique, à 150°,

sous un vide de 13 mm de mercure, avec un anhydride d'acide aromatique (2 à 2,5 moles), dont les —OH sont bloqués par le radical benzyle, et le sel de potassium correspondant à l'acide aromatique (0,5 à 1 mole). Le produit brut est traité par une solution bouillante de potasse alcoolique (4 à 10 %), pendant 30 mn, pour éliminer le reste benzoyle en ω et hydrolyser l'excès d'anhydride aromatique. Le flavonol benzylé est précipité par un courant de gaz carbonique; après essorage, il est soumis à plusieurs lavages avec une solution de bicarbonate de sodium à 5 % pour éliminer l'acide aromatique, puis purifié par cristallisation dans le mélange benzène-alcool (1-1). Ont été ainsi préparés (7) :

— la méthyl-3 dibenzyl-3'.4' quercétine ($III_A$, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^3 = —O—CH_2—C_6H_5$, $R^4 = H$), F 180° (litt. 153-155°) (3);

— la méthyl-3' benzyl-4' quercétine ($III_B$, $R^1 = H$, $R^2 = —OCH_3$, $R^3 = O—CH_2—C_6H_5$, $R^4 = H$), F 245°;

— le méthyl-3 benzyl-4' kaempférol ($III_C$, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = —OCH_2—C_6H_5$), F 280° (litt. 280°) (4);

— la méthyl-3 tribenzyl-2'.3'.4' myricétine ($III_D$, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = —O—CH_2—C_6H_5$), F 240°.

2° *Benzylation en 7.* — La benzylation en 7 des produits ($III_A$) et ($III_C$) (1 mole) a été effectuée dans l'acétone bouillante, au moyen du chlorure de benzyle (1,1 mole), en présence de $K_2CO_3$ anhydre (1,4 mole) et INa (traces). Les produits sont purifiés par cristallisation dans le mélange alcool-benzène (1-1). Ont été ainsi obtenus :

— la méthyl-3 tribenzyl-7.3'.4' quercétine (III, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^3 = —OCH_2—C_6H_5$, $R^4 = H$; en 7, $—O—CH_2—C_6H_5$), F 120°.

$C_{37}H_{30}O_7$, calculé %, C 75,77; H 5,12; trouvé %, C 75,67; H 5,28;

— le méthyl-3 dibenzyl-7.4' kaempférol (III, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = O—CH_2—C_6H_5$; en 7, $—O—CH_2—C_6H_5$, F 124°.

$C_{30}H_{24}O_6$, calculé %, C 75,0; H 5,0; trouvé %, C 74,69; H 5,02.

3° *Méthylation en 5.* — La méthylation en 5 des deux composés précédents (1 mole), effectuée dans l'acétone bouillante, pendant 20 h par un large excès de sulfate de méthyle (16 moles), en présence de $K_2CO_3$ anhydre (18 moles), conduit, après purification par cristallisation dans l'acétone, à :

— la diméthyl-3.5 tribenzyl-7.3'.4' quercétine (III, $R^1 = —CH_3$, $R^4 = H$, $R^2 = R^3 = —OCH_2—C_6H_5$; en 7, $—OCH_2—C_6H_5$; en 5, $—OCH_3$), F 144-146°.

$C_{38}H_{32}O_7$, calculé %, C 76,0; H 5,33; trouvé %, C 75,77; H 5,33;

— le diméthyl-3.5 dibenzyl-7.4' kaempférol (III, $R^1 = —CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = —O—CH_2—C_6H_5$; en 7, $—O—CH_2—C_6H_5$; en 5, $—OCH_3$), F 129°.

$C_{31}H_{26}O_6$, $H_2O$, calculé %, C 72,65; H 5,47; trouvé %, C 72,43; H 5,52.

4° *Débenzylation.* — La débenzylation des différents benzylflavonols (500 mg) est réalisée pendant 1 h à 1 h 30 mn à l'aide d'un mélange bouillant

d'acide acétique et de ClH pur (40-20 ml); les flavonols bruts sont purifiés par cristallisation dans le mélange alcool-eau (1-1). Ont été ainsi obtenus :

— la méthyl-3 quercétine (III, $R^1 = -CH_3$, $R^4 = H$, $R^2 = R^3 = OH$), F 275° (litt. 273-275°) ([2]).

$C_{16}H_{12}O_7$, calculé %, C 60,76; H 3,80; trouvé %, C 60,67; H 4,06;

— la méthyl-3′ quercétine (III, $R^1 = H$, $R^2 = -OCH_3$, $R^3 = OH$, $R^4 = H$), F 307° (litt. 305°) ([5]).

$C_{16}H_{12}O_7$, calculé %, C 60,76; H 3,80; trouvé %, C 60,84; H 3,84;

— le métyl-3 kaempférol (III, $R^1 = -CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = OH$), F 276° (litt. 270-272°) ([6]).

$C_{16}H_{12}O_6$, calculé %, C 64,0; H 4,0; trouvé %, C 64,21; H 4,23;

— la méthyl-3 myricétine (III, $R^1 = -CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = OH$), F 322°.

$C_{16}H_{12}O_8$, calculé %, C 57,83; H 3,61; trouvé %, 57,63; H 3,85.

— la diméthyl-3.5 quercétine (III, $R^1 = -CH_3$, $R^4 = H$, $R^2 = R^3 = OH$, $-OCH_3$ en 5), F 268° (ramollissement à 170°).

$C_{17}H_{14}O_7$, calculé %, C 61,82; H 4,24; trouvé %, C 61,77; H 4,38;

— le diméthyl-3.5 kaempférol (III, $R^1 = -CH_3$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = -OH$, $-OCH_3$ en 5), F 278°.

$C_{17}H_{14}O_6$, calculé %, C 64,97; H 4,46; trouvé %, C 64,91; H 4,56.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) R. ROBINSON et J. ALLAN, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2192; R. ROBINSON et J. KALFF, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 181; R. ROBINSON et R. SHINODA, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1973.

([2]) R. KUHN et I. LOW, *Ber.* 77, 1944, p. 211.

([3]) M. SHIMIZU et G. OHTA, *J. Pharma. Soc. Japan*, 71, 1951, p. 1485-1488.

([4]) K. KOBAYASHI, *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 1-3.

([5]) T. HEAP et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2336-2344; L. JURD, *Chem. and Ind.*, 1957, p. 1452-1453.

([6]) K. VISUVESWARA RAO et T. R. SESHADRI, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 122-124.

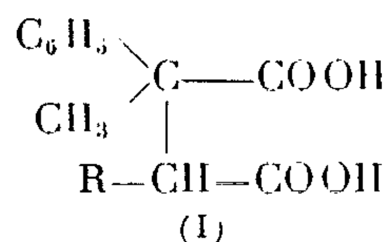
([7]) Malgré les purifications répétées, nous n'avons jamais pu obtenir des analyses impeccables. Ces produits toutefois sont assez purs pour les opérations ultérieures.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
*Institut National des Sciences appliquées, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α-phényl α-méthyl α'-alcoylsucciniques et leurs dérivés.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Marcel Delépine.

La présente Note décrit la préparation des acides α-phényl α-méthyl α'-alcoylsucciniques pour les termes éthylé, *n*-propylé et *n*-butylé ainsi que certains de leurs dérivés (esters-nitriles, acides-nitriles, imides, anhydrides, diesters, nitriles-amides, etc.)

Poursuivant l'étude des acides α-phényl α, α'-dialcoylsucciniques, il nous a été possible d'isoler les acides α-phényl α-méthyl α'-alcoylsucciniques de formule (I),



Le terme méthylé ($R = CH_3$) ayant été déjà isolé ([1]), la présente Note a pour but d'indiquer les conditions dans lesquelles nous avons obtenu les termes pour $R = C_2H_5$, $n$-$C_3H_7$ et $n$-$C_4H_9$.

La condensation des esters α-bromés butyrique, *n*-valérique et *n*-hexanoïque sur le phénylméthylacétonitrile, sodé par l'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre, conduit aux esters-nitriles correspondants (II).

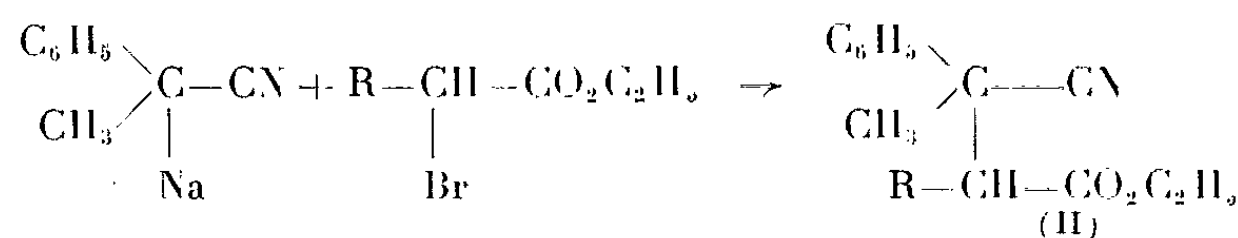


TABLEAU I.

| Formules (II). | R. | É (°/mm). | F (°C). | $n_D^{20}$. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{19}NO_2$.......... | $C_2H_5$ | 105/0,5 | – | 1,4942 (à 18°) |
| $C_{15}H_{19}NO_2$.......... | $C_2H_5$ | 124-126/0,5 | 80 | – |
| $C_{16}H_{21}NO_2$.......... | $n$-$C_3H_7$ | 128-130/1 | – | 1,498 |
| $C_{17}H_{23}NO_2$.......... | $n$-$C_4H_9$ | 138/1 | – | 1,495 |

Il est à remarquer cependant, que dans la préparation du dérivé éthylé ($R = C_2H_5$) on obtient deux composés répondant à la formule de l'ester-nitrile, ainsi qu'il est mentionné dans le tableau I ci-dessus. Ces deux composés malgré la différence des températures d'ébullition, correspondent vraisemblablement au même ester-nitrile; le composé cristallisé devant être la forme pure et l'huile un mélange de ce dernier avec des traces d'un autre diastéréoisomère. En effet après un temps assez long — 2 à 3 mois — l'huile laisse déposer des cristaux ayant même point de fusion que le dérivé cristallisé. D'autre part la saponification de ces deux composés,

quel que soit le mode opératoire, conduit toujours au même acide-nitrile. Nous n'avons obtenu pour les termes *n*-propylé et *n*-butylé, ainsi qu'il est mentionné au tableau I, qu'un seul ester-nitrile huileux.

Par saponification de ces esters-nitriles en milieu hydroalcoolique on obtient les acides-nitriles correspondants (III) qui, par simple chauffage au sein de l'alcool méthylique — ou éthylique absolu — avec quelques gouttes d'acide sulfurique, se transposent en imides (IV). Les constantes de ces composés figurent au tableau II.

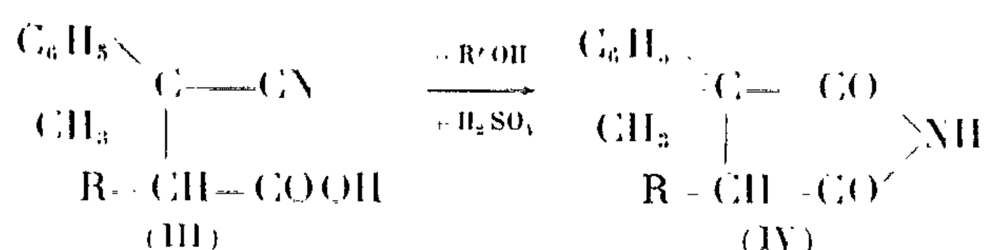


TABLEAU II.

| Formules. | R. | Acides-nitriles (III). É (°/mm). | F (°C). | $n_D^{20}$. | Imides (IV). F (°C). | É (°/mm). | $n_D^{20}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{15}NO_2$ | $C_2H_5$ | – | 129 | – | 100 | – | – |
| $C_{14}H_{17}NO_2$ | $n$-$C_3H_7$ | 168/1 | – | 1,5252 | 62 | | |
| $C_{15}H_{19}NO_2$ | $n$-$C_4H_9$ | 178/1 | | 1,5214 | – | 174/1 | 1,5376 |

Les diacides (I) sont obtenus par hydrolyse des acides-nitriles ou des imides. Dans ce dernier cas il y a également formation d'un peu d'anhydride (V), mais ceux-ci s'obtiennent très aisément par action du chlorure de thionyle sur les diacides correspondants. Le tableau ci-dessous contient les constantes de ces composés.

TABLEAU III.

| R. | Diacides (I). Formules. | F (°C). | Anhydrides (V). Formules. | É (°/mm). | F (°C). |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5$ | $C_{13}H_{16}O_4$ | 219 (déc) | $C_{13}H_{14}O_3$ | – | 34 |
| $n$-$C_3H_7$ | $C_{14}H_{18}O_4$ | 224 | $C_{14}H_{16}O_3$ | 156/3 | – |
| $n$-$C_4H_9$ | $C_{15}H_{20}O_4$ | 205 | $C_{15}H_{18}O_3$ | 162/2,5 | |

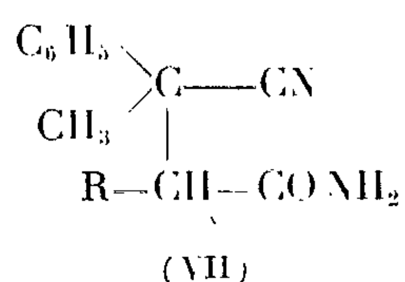
Les diesters méthyliques (VI) dont les constantes figurent au tableau IV, ont été isolés par action du sulfate de méthyle sur le sel de sodium du diacide au sein de l'alcool méthylique.



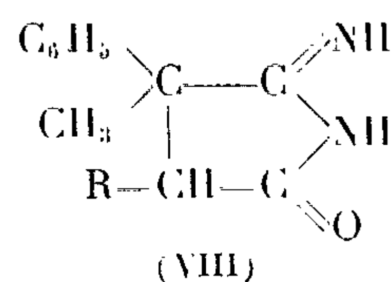
TABLEAU IV.

| R. | Formules (VI). | É (°/mm). | $n_D^{20}$. |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $C_{14}H_{18}O_4$ | 118/2 | 1,5026 |
| $C_2H_5$ | $C_{15}H_{20}O_4$ | 106/1 | 1,4972 |
| $n$-$C_3H_7$ | $C_{16}H_{22}O_4$ | 116-118/1 | 1,4953 |
| $n$-$C_4H_9$ | $C_{17}H_{24}O_4$ | 136/1 | 1,4934 |

Enfin les amides-nitriles de cette série (VII) ont été préparés à partir des acides-nitriles par action du chlorure de thionyle et d'une solution concentrée d'ammoniaque. Avec ces amides-nitriles nous retrouvons les propriétés énoncées par A. Foucaud [2] pour l'amide-nitrile α-phényl α-benzylsuccinique. Ces composés en effet, se cyclisent immédiatement en milieu basique pour donner des imino-2 phényl-3 méthyl-3 alcoyl-4 pyrrolidone-5 (VIII) et en milieu acide des imides (III). Les points de fusion de ces isomères sont portés dans le tableau V.



(VII)



(VIII)

TABLEAU V.

| R. | Formules. | Amides-nitriles (VII) F (°C). | Iminopyrrolidones (VIII) F (°C). |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $C_{12}H_{14}N_2O$ | 168 | 268 (déc) |
| $C_2H_5$ | $C_{13}H_{16}N_2O$ | 182 | 254 |
| $n$-$C_3H_7$ | $C_{14}H_{18}N_2O$ | 168 | – |
| $n$-$C_4H_9$ | $C_{15}H_{20}N_2O$ | 183 | – |

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) R. ROBIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 541.

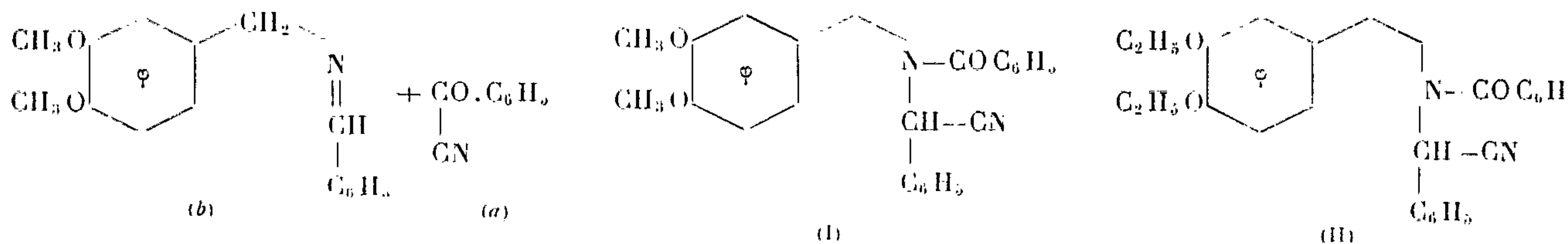
(2) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2120.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Rennes.*)

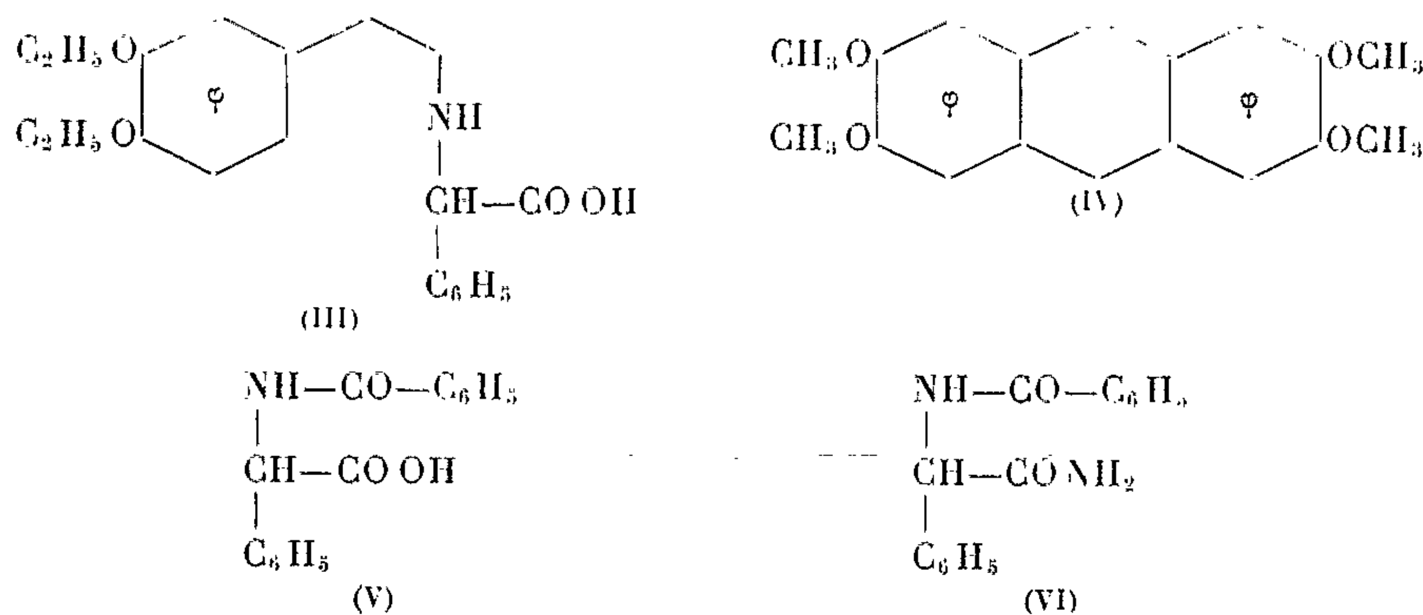
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide phosphorique sur des α-benzoylaminonitriles.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

Agissant sur un α-benzoylaminonitrile dérivé d'une phénéthylamine l'acide phosphorique provoque le départ d'acide benzoïque et l'hydrolyse du groupement nitrile et permet d'obtenir avec un bon rendement l'aminoacide correspondant. Agissant sur un α-benzoylaminonitrile dérivé d'une benzylamine l'acide phosphorique provoque le départ du groupe benzyle qui se double en un dihydroanthracène.

La possibilité d'addition du cyanure de benzoyle (*a*) sur les imines a été mentionnée il y a quelques années ([1]). Nous avons appliqué cette réaction aux imines benzoïques de la vératrylamine (*b*) et de la diéthoxy-3.4 phénéthylamine. En opérant en solution benzénique à température ordinaire pendant 4 jours nous avons obtenu, dans des conditions très favorables, les α-benzoylaminonitriles (I) (Rdt 65 %) et (II) (Rdt 80 %) :



L'action de l'acide phosphorique à 85 % au bain-marie bouillant pendant 1 h sur la N-benzoyl α-cyanobenzyldiéthoxy-3.4 phénéthylamine (II) provoque une importante sublimation d'acide benzoïque et nous a permis d'obtenir avec un excellent rendement (92 %) l'acide α (diéthoxy-3'.4' phénéthylamino)-phénylacétique (III), ce qui constitue une préparation commode de cet aminoacide.



L'action de l'acide phosphorique à 85 % dans les mêmes conditions sur la N-benzoyl α-cyanobenzylvératrylamine (I) conduit à des résinifications importantes rendant difficile l'isolement de produits purs. Mais si l'on

opère à température ordinaire pendant 24 h le produit se dissout sans coloration appréciable et l'on observe une décomposition aboutissant à divers fragments qui ont pu être isolés et identifiés.

Par dilution aqueuse on précipite un mélange d'acide α-benzoylamino-phénylacétique (V) et de tétraméthoxydihydroanthracène (IV) aisément séparés par action des alcalis dilués et cristallisationu ltérieure en solvants.

Du filtrat phosphorique on peut extraire par l'éther une petite quantité d'α-benzoylaminophénylacétamide (VI).

Le tétraméthoxydihydroanthracène a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé par action du formol en milieu sulfurique sur le vératrol ([5]).

L'acide α-benzoylaminophénylacétique a également été identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé par benzoylation [([2]), ([3])] de l'acide α-aminophénylacétique lui-même obtenu par la méthode de Strecker ([4]).

Quant à l'α-benzoylaminophénylacétamide, sa structure est justifiée par son analyse élémentaire et par le fait que remise en contact d'acide phosphorique elle se décompose avec libération d'ions ammonium et d'acide α-benzoylaminophénylacétique.

N-*benzoyl α-cyanobenzyl diéthoxy*-3.4 *phénéthylamine* (II). — Cristaux incolores assez solubles dans le benzène, très peu solubles dans l'alcool froid. F 123°; $C_{27}H_{28}O_3N_2$, calculé %, C 75,67; H 6,59; O 11,20; N 6,54; trouvé %, C 75,96; H 6,56; O 11,18; N 6,65.

N-*benzoyl α-cyanobenzyl vératrylamine* (I). — Cristaux incolores assez solubles dans le benzène, très peu solubles dans l'alcool. F 107-108; $C_{24}H_{22}O_3N_2$, calculé %, C 74,59; H 5,74; O 12,42; N 7,25; trouvé %, C 74,63; H 5,83; O 12,34; N 7,25.

*Acide α (diéthoxy-3'.4' phénéthylamino)-phénylacétique* (III). — Cristaux incolores insolubles dans les solvants usuels, solubles dans la soude diluée, cristallisables en acide acétique. F (décomposition) 260-265°; $C_{20}H_{25}O_4N$, calculé %, C 69,95; H 7,34; O 18,63; N 4,08; trouvé %, C 69,60; H 7,27; O 18,64; N 4,43.

*Tétraméthoxy*-2.3.6.7 *dihydro*-9.10 *anthracène* (IV). — F 231°; $C_{18}H_{20}O_4$, calculé %, C 71,98; H 6,71; O 21,31; trouvé %, C 72,32; H 6,62; O 21,00.

*Acide α-benzoylaminophénylacétique* (V). — F 178°; $C_{15}H_{13}O_3N$, calculé %, C 70,59; H 5,09; O 18,82; N 5,50; trouvé %, C 70,63; H 5,10; O 18,56; N 5,70.

*α-benzoylaminophénylacétamide* (VI). — Cristaux incolores peu solubles dans l'alcool froid. F 192°; $C_{15}H_{14}O_2N_2$, calculé %, C 70,87; H 5,51; O 12,60; N 11,02; trouvé %, C 70,81; H 5,71; O 12,50; N 11,00.

(1) A. Dornow et S. Lüpfert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 89, 1956, p. 2718 et 90, 1957, p. 1780.

(2) A. Kossel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 24, 1891, p. 4151.

(3) St. Minovici, *Chem. Zbl.*, 7, 1920, p. 587.

(4) *Organic Syntheses Collective*, III, p. 84.

(5) G. M. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 267.

*(Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel acide dérivé de la diphénylindone.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Philippe Aubrun**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La simple dissolution de l'acide α-dicétonique I dans la soude aqueuse a pour effet de le transformer en un acide dérivant de la diphénylindone, l'acide IV. La structure de IV a été établie par dégradation oxydante de l'acide lui-même et de son ester méthylique. On a ainsi montré que l'action de certains oxydants sur l'acide conduisait à un produit résultant du réarrangement benzilique particulièrement facile d'un intermédiaire α-dicétonique non isolable. La grande tendance des diaryl-2.2 indanediones-1.3 à se couper en milieu alcalin paraît responsable de la transformation de I en IV; un processus réactionnel est proposé.

Lors de l'établissement de la structure d'un déhydrodimère de la phényl-2 indanedione-1.3 par dégradation oxydante ([1]), l'un des composés obtenus intermédiairement était un monoacide α-dicétonique (« monoacide A ») présentant une tautomérie entre la forme lactol $I_a$ et la forme ouverte $I_b$. Nous avons constaté qu'en milieu alcalin, de pH suffisamment élevé, cet acide subissait une transformation imprévue que nous rapportons ci-dessous.

Ainsi, les réactifs modérément alcalins tels que $HNaCO_3$ ou $Na_2CO_3$ ne provoquent-ils pas d'altération rapide, mais forment simplement le sel de sodium, peu soluble, qui précipite partiellement. Par contre, lorsqu'on dissout l'acide dans une solution normale de soude, on n'observe aucun précipité, mais il apparaît instantanément une coloration orangée, indice d'une transformation. L'acidification de la solution alcaline ne précipite d'ailleurs pas l'acide de départ, mais un mélange complexe duquel quatre composés ont été extraits. Nous avons isolé, en faibles quantités, deux composés lactoniques que nous avions précédemment décrits ([1]), l'un acide, II, $F_{inst}$ 231-233° (Rdt 7 %), l'autre neutre, III, $F_{inst}$ 203-205° (Rdt 11 %), mais les produits principaux étaient l'acide phtalique (Rdt 53 %) et un nouvel acide, orangé, de formule $C_{22}H_{14}O_3$ (M calculé, 326; trouvé, 354), $F_{inst}$ 251-252° (Rdt 59 %) [ester méthylique, orangé, $C_{23}H_{16}O_3$, $F_{inst}$ 150-151°]; ils résultaient probablement d'une dégradation de l'acide générateur qui est en $C_{30}$.

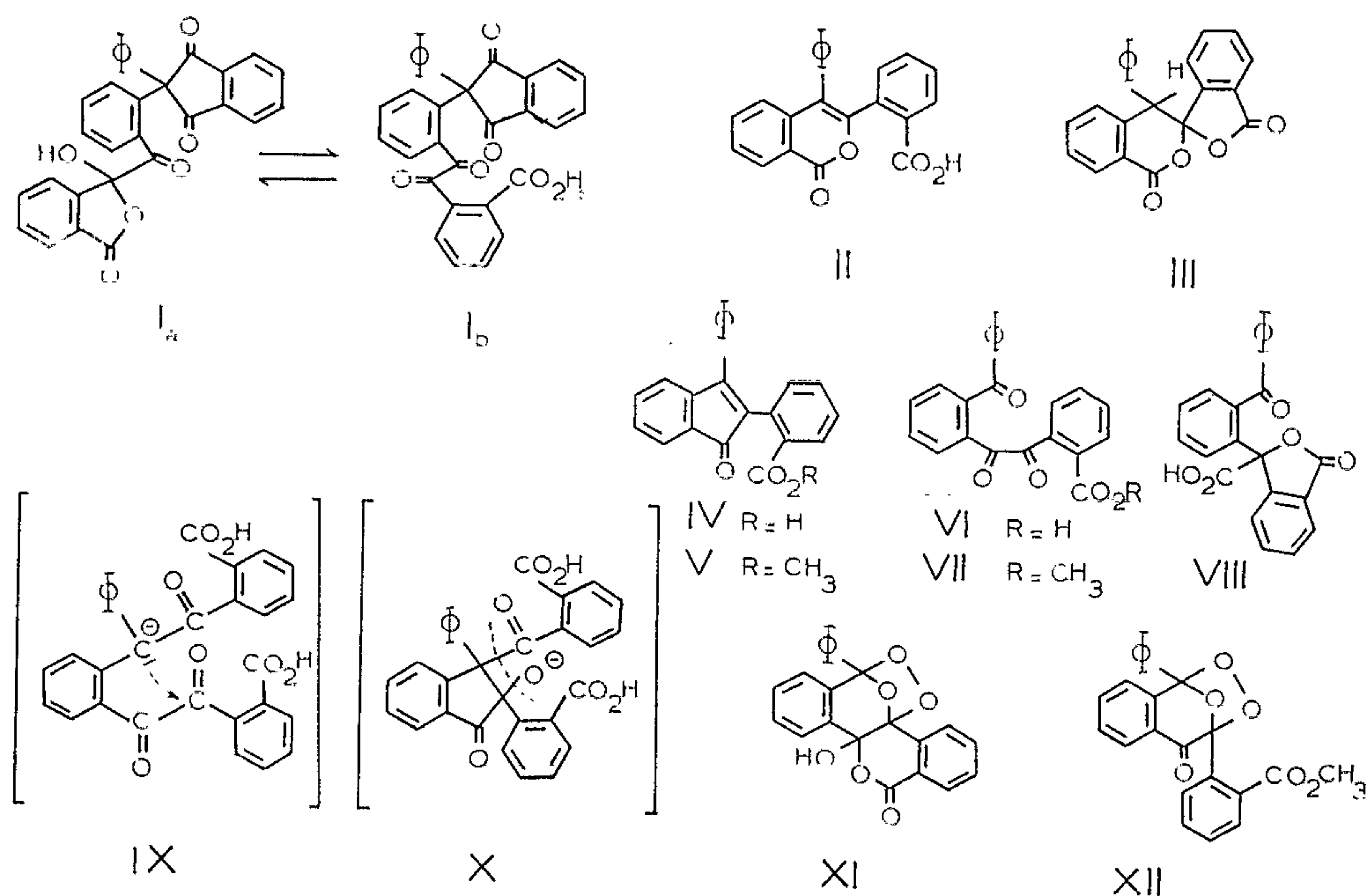
L'examen des spectres ultraviolet et visible nous a rapidement montré que le nouvel acide dérivait de la diphénylindone, et nous avons d'ailleurs constaté qu'il se formait des quantités importantes de celle-ci, par décarboxylation, lors d'un chauffage sur poudre de cuivre.

Toutefois, c'est l'action des oxydants qui nous a permis d'établir ensuite, sans ambiguïté, qu'il s'agissait de l'acide IV [(*o*-carboxyphényl)-2 phényl-3 indone].

Tout d'abord, l'oxydation par $CrO_3$ en solution acétique provoque une coupure complète en acides phtalique (Rdt 68 %) et *o*-benzoylbenzoïque

(Rdt 54 %), ce qui fixe déjà la nature et la position des substituants sur le noyau de l'indone.

On peut aussi, et avantageusement, effectuer la dégradation oxydante en deux temps, les deux stades correspondants ajoutant leurs valeurs démonstratives; mais alors, il est nécessaire d'opérer sur l'ester méthylique, V, et non sur l'acide libre. Le premier temps se réalise par $KMnO_4$ acétonique; l'action de l'ozone convient également par l'intermédiaire de l'ozonide cristallisé, étudié ci-dessous, qu'il faut réduire ensuite par KI. On obtient, dans l'un et l'autre cas, un produit jaune, à fluorescence jaune, de formule $C_{23}H_{16}O_5$, $F_{inst}$ 120-122°, qui est l'ester α-dicétonique VII, ainsi que le montrent son spectre infrarouge [$\nu_{C=O}$ huile de vaseline : 1710 cm$^{-1}$




(ester), 1702 cm$^{-1}$ (α-dicétone), 1645 cm$^{-1}$ (diarylcétone)] et sa transformation en quinoxaline ($C_{29}H_{20}O_3N_2$, $F_{inst}$ 184-186°). Le second temps se réalise par la même oxydation chromique que ci-dessus, mais, ici, l'acide phtalique est obtenu, comme on devait s'y attendre, sous la forme d'ester méthylique acide (Rdt 71 %), à côté de l'acide *o*-benzoylbenzoïque (Rdt 60 %).

Si, au lieu de son ester V, c'est l'acide orangé, IV, qu'on soumet aux mêmes opérations, on isole un monoacide de formule $C_{22}H_{14}O_5$, dimorphe, $F_{inst}$ 132° puis 165-167°, qui n'est pas l'acide α-dicétonique théoriquement attendu, VI, bien qu'on l'obtienne également par saponification alcaline de l'ester α-dicétonique VII; son spectre infrarouge [$\nu_{C=O}$ huile de vaseline : 1785 cm$^{-1}$ (γ-lactone), 1690 cm$^{-1}$ (acide carboxylique), 1650 cm$^{-1}$ (diarylcétone)] est en accord avec la structure VIII qui se déduit de VI par un

réarrangement benzilique suivi d'une lactonisation. Si le réarrangement benzilique n'est pas inattendu lors de la saponification alcaline de l'ester VII, le fait qu'on l'observe également au cours de l'oxydation de l'acide IV montre qu'il est particulièrement aisé; c'est probablement à mettre au compte des substituants électronégatifs $C_6H_5CO$— et —$CO_2H$ fixés dans les positions ortho du motif benzilique.

Comme on l'a mentionné plus haut, l'ester orangé V donne avec un bon rendement un ozonide incolore, bien cristallisé, XII, $C_{23}H_{16}O_6$, $F_{inst}$ 122-128° (décomp.); il en est de même avec l'acide correspondant IV qui fournit un composé, $C_{22}H_{14}O_6$, explosant à 160-170°, à caractère acide, mais que son spectre infrarouge conduit à considérer comme un lactol, XI, du moins à l'état cristallisé [en suspension dans l'huile de vaseline, $\nu_{OH}$ 3 290 $cm^{-1}$; $\nu_{c=0}$ 1705 $cm^{-1}$ (δ-lactone)]. Une telle aptitude à fournir des ozonides cristallisés avait déjà été remarquée par Criegee (²) chez d'autres indones disubstituées.

C'est encore l'exceptionnelle facilité de la coupure hydrolytique du cycle des diaryl-2.2 indanediones-1.3 en milieu alcalin, déjà reconnue dans nos précédentes recherches (¹), qui paraît responsable de la curieuse transformation de l'acide I en acide IV. Le produit d'ouverture peut, en effet, donner facilement naissance à un carbanion, IX, qui vient se condenser sur l'un des carbonyles activés de la fonction α-dicétonique en formant le squelette d'une indanone transitoire, X. La structure de celle-ci se prête ensuite à une aromatisation spontanée par élimination d'acide phtalique aboutissant à l'acide orangé IV.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(¹) J. RIGAUDY et PH. AUBRUN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2372.
(²) R. CRIEGEE, P. DE BRUYN et G. LOHAUS, *Ann.*, 583, 1953, p. 19.

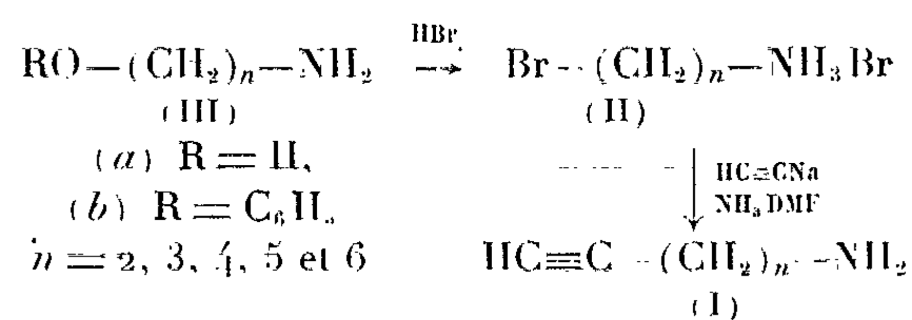
(*Laboratoire de Chimie organique
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des amines primaires acétyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Dumont**, **Jacques Tohier** [1] et **Paul Cadiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les amines ω-bromées réagissent sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide seul, ou mieux en présence de diméthylformamide pour fournir les amines ω-acétyléniques. Quelques propriétés de ces dernières ont été examinées : pK, préparations d'aminoalcools divers par condensation avec les dérivés carbonylés et les bromo-1 alcynes.

Au cours de la dernière décade les amines acétyléniques ont fait l'objet de développements importants; une excellente revue de cette question a été publiée par M. Olomucki [2].

Peu d'amines du type (I) ont été décrites [[3], [4]]; elles ont été généralement obtenues à partir des ω-halogénoacétyléniques correspondants. Il nous a paru intéressant d'étudier une méthode de préparation pour les amines primaires ω-acétyléniques (I), reposant sur l'éthynylation des amines primaires ω-halogénées.




Les sels d'amines bromées (II) ont été généralement obtenus à partir des aminoalcools (III *a*) [5] ou de leurs éthers phénylés (III *b*) [6].

Pour préparer les amines (I) nous avons généralement utilisé le mode opératoire suivant : à 2,2 moles d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide vers — 40°, on ajoute 1 mole du bromhydrate (II) de la bromo-amine, soit directement à l'état solide, soit en solution dans le diméthylformamide .

Le mélange est abandonné 2 h vers — 40° sous léger courant d'acétylène. Après neutralisation par du chlorure d'ammonium et évaporation de l'ammoniac, le résidu est extrait à l'éther et l'amine rectifiée.

Le tableau I groupe les résultats obtenus.

D'une manière analogue nous avons préparé le diméthylamino-1 butyne-3 (É 108°C, Rdt 25 %).

La butynylamine (I) ($n = 2$) n'est obtenue qu'avec un rendement de 35 % en raison, vraisemblablement, de la formation d'aziridine. Nous avons vérifié que cette dernière ne réagit pas avec l'acétylure de sodium dans les conditions de la réaction.

TABLEAU I.

| $HC\equiv C-(CH_2)_n-NH_2$. | Rdt % $NH_3$ seul. | Rdt % avec 40% de DMF. | É (°C/mm). | pK ([d]). |
|---|---|---|---|---|
| $n = 2$ | 35 | 50 | 99 | 9,23 |
| 3 | 53 | 65 | 124 | 10,21 |
| 4 | 3 ([a]) | 5 ([a]) | 144 ([c]) | 10,60 |
| 5 | 70 ([b]) | 84 | 67/15 | 10,77 |
| 6 | 70 | 90 | 57/2 | 10,87 |

([a]) Estimation par dosage : Formation d'environ 20% de pyrrolidine.
([b]) Formation d'environ 5% de pipéridine.
([c]) $É_{25}$ 50° ([3]).
([d]) Ramené à 20°; erreur absolue : ± 0,02.

L'amino-1 hexyne-5 qui se forme avec un faible rendement par la méthode précédente a été préparé par réaction de l'ω-chlorobutyne avec l'ammoniac liquide sous pression (20°, 70 h, Rdt 25 %).

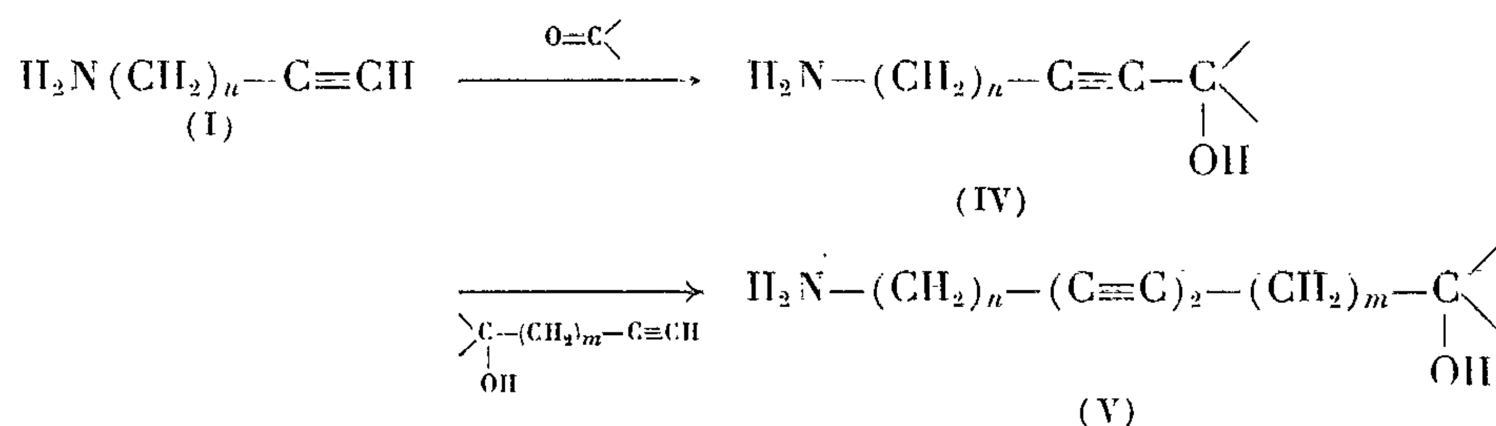
Les spectres infrarouges des amines (I) présentent les bandes N—H vers 3 400 $cm^{-1}$, $C\equiv C$ vers 2 100-2 150 $cm^{-1}$ et $\equiv C-H$ vers 3 300 $cm^{-1}$; la position de celles-ci ne paraît pas être affectée par dilution dans le benzène.

Les pK des amines (I) montrent un accroissement monotone avec $n$; un phénomène semblable a déjà été constaté dans une série analogue ([7]).

Les amines (I) se prêtent à l'obtention d'aminoalcools variés :

— les aminoalcools monoacétyléniques (IV) sont obtenus par alcynylation de cétones;

— les aminoalcools diacétyléniques (V) se forment par réaction de Chodkiewicz à partir de bromo-1 alcynes hydroxylés.




Nous avons groupé ci-dessous quelques-uns des produits ainsi préparés :

| | F (°C). | Rdt (%). |
|---|---|---|
| *Aminoalcools* (IV) : | | |
| $H_2N(CH_2)_2-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 135 | 90 |
| $(CH_3)_2N(CH_2)_2-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 126 | 81 |
| $H_2N(CH_2)_3-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 156 | 70 |
| *Aminoalcools* (V) : | | |
| $H_2N(CH_2)_2-(C\equiv C)_2-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 138 | 65 |
| $(CH_3)_2N(CH_2)_2-(C\equiv C)_2-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 128 | 70 |
| $H_2N(CH_2)_3-(C\equiv C)_2-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 152 | 67 |
| $H_2N(CH_2)_2-(C\equiv C)_2-CH_2-C(OH)(C_6H_5)_2$ | 113 | 55 |
| $H_2N(CH_2)_2-(C\equiv C)_2-C(OH)(CH_3)_2$ | Liq. ([a]) | 57 |

([a]) Oxalate acide, F 145°C.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) J. TOHIER, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(2) M. OLOMUCKI, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 845.
(3) A. MARSZAK-FLEURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 493.
(4) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 179.
(5) *Organic Syntheses Coll.*, II, J. Wiley, 1943, p. 91.
(6) R. F. BROWN et N. VAN GULICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1080.
(7) G. GIRAULT-VEXLEARSCHI, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 589.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction diénique des bases de Mannich du phénol et synthèse de chromannes 2-substitués.* Note (*) de MM. **Jean Brugidou** et **Henri Christol**, transmise par M. Max Mousseron.

Comme le saligénol, les bases de Mannich du phénol se condensent avec le butadiène pour donner le vinyl-2 chromanne. Se comportant en diène, l'*o*-méthylène quinone qui se forme au cours du chauffage des bases de Mannich du phénol, réagit avec des diénophiles tel que l'isobutylène pour donner le gemdiméthyl-2 chromanne. Toutefois la résistance à la chaleur des bases de Mannich limite considérablement la portée de cette nouvelle synthèse.

Les méthylène-2 cyclanones engendrées par chauffage des bases de Mannich correspondantes réagissent surtout comme diénophiles dans la réaction de Diels-Alder. Par exemple, la N-diméthylaminométhyl-2 cyclohexanone et le butadiène conduisent à la spiro-(5.5) undécanone-1 (1). Toutefois, ces méthylène-2 cyclanones sont parfois susceptibles de se comporter en diènes; c'est le cas notamment lors de leur dimérisation (2). Nous avons voulu étudier, par comparaison, la réactivité de l'*o*-méthylène-quinone (II) dans la réaction de Diels.

On sait déjà que ce composé (II) agit comme diène. K. Hultsch (3) a montré en effet qu'en chauffant le saligénol à 165-170°, il perd 1 mol d'eau en donnant naissance à l'*o*-méthylène-quinone (II) qui peut se condenser avec de nombreux diénophiles; avec le styrène, par exemple, on obtient le fulvanne (V, R = H, R' = Φ).

Nous avons utilisé comme source d'*o*-méthylène-quinone les bases de Mannich du phénol.

L'*o*-N-diméthylaminométhylphénol (I) (0,15 mole) est placé dans un tube scellé avec une solution de 50 ml de butadiène dans 50 ml de toluène anhydre et 0,2 g d'hydroquinone. On chauffe 15 h à 185°. Après avoir chassé sous vide le toluène, on reprend par 150 ml d'éther, lave avec une solution de ClH 10 %, à l'eau, avec une solution de soude à 20 % qui retient la base de Mannich (I) qui n'a pas réagi et à l'eau. On sèche sur $Na_2SO_4$ anhydre chasse le solvant et distille le résidu, $É_{18}$ 118-120°, qu'on chromatographie sur alumine. Rdt 8-10 %.

Le composé obtenu est le vinyl-2 chromanne (III) identifié par ses caractéristiques spectroscopiques. Son spectre ultraviolet (5) analogue à celui du chromanne (4), se présente comme un spectre d'alcoxynaphtalène décalé de 5 mμ vers les grandes longueurs d'ondes : $\lambda_{\max}^{\text{alc}}$ inf. 269, 276,25 et 283,5 mμ; log ε 2,885, 3,025 et 3,005. Son spectre infrarouge met en évidence la présence d'un groupement vinyle par les bandes : 1650 (f), 992 (F) et 923 cm⁻¹ (F), d'un noyau aromatique : 1614 (F) et 1587 (F) orthodisubstitué : 752 cm⁻¹ (F) et d'un groupe =C—O—C— : 1228 (F) et 1049 cm⁻¹ (F).

L'éthyl-2 chromanne (IV) a été par ailleurs synthétisé à partir de l'*o*-hydroxyacétophénone. Par condensation avec le propionate d'éthyle en présence de sodium on obtient l'éthyl-2 chromone, F 20-20°,5, qu'on réduit en présence de chromite de cuivre en éthyl-2 chromanne (IV), $n_D^{25}$ 1,5233 (spectres ultraviolet et infrarouge identiques aux précédents).

Nous avons encore obtenu le vinyl-2 chromanne (III) par chauffage du saligénol avec le butadiène 15 h à 170° en tube scellé. Le rendement est ici de 30%, car le saligénol (I') plus sensible à la chaleur que la base de Mannich (I) donne plus facilement l'*o*-méthylène-quinone (II).

Nous avons essayé ensuite de condenser avec l'*o*-N-diméthylamino-méthylphénol (I) des diénophiles tel que l'isobutylène. Par chauffage 7 h à 200°, on obtient 5 % environ de gemdiméthyl-2 chromanne (V, R = R' = $CH_3$), $É_{16}$ 125°, alors que le rendement est de 35 % lorsqu'on utilise le saligénol comme source d'*o*-méthylènequinone.

Ultraviolet : $\lambda_{max}^{alc}$ inf. 268,5, 277 et 284 mμ; log ε 3,17, 3,36 et 3,335.

Dans le spectre infrarouge on relève les bandes 1612 (F), 1585 (F) et 750 $cm^{-1}$ (F) provenant d'un noyau aromatique *o*-disubstitué, 1380 (*m*) et 1366 (m) $cm^{-1}$ du groupe gemdiméthyle et 1253 (F) et 1220 (F) du groupe =C—O—C—.

Par contre, la base de Mannich du phénol (I) a été récupérée presque intégralement au cours des essais de condensation diénique avec le styrène et le diphényl-1.1 éthylène. Il a fallu recourir au saligénol (I') pour obtenir respectivement :

— le fulvanne (V, R = H, R' = Φ), F 47,5-48° (éther de pétrole) [3] :

Ultraviolet : $\lambda_{max}^{alc}$ inf. 230, inf. 257,5, 276,5 et 285,5 mμ; log ε 3,875, 3,17, 3,36 et 3,35.

Infrarouge ($CCl_4$) : bandes du noyau aromatique à 1610 (F), 1580 $cm^{-1}$ (F) du groupe =C—O—C— à 1230 (F) et 1068 $cm^{-1}$ (F) du groupement phényle à 690 $cm^{-1}$ (F);

— le gemdiphényl-2 chromanne (V, R = R' = Φ), F 80-81° (calculé %, C 88,10; H 6,29; trouvé %, C 87,91; H 6,40) :

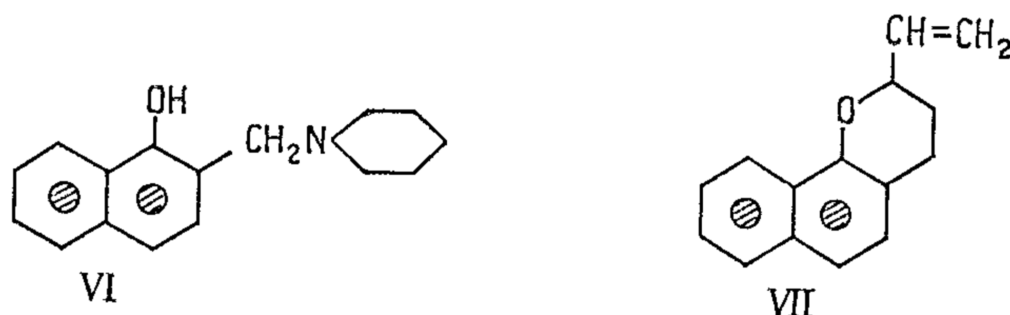
ultraviolet : $\lambda_{max}^{alc}$ inf. 230, inf. 270, 277 et 283,5 mμ; log ε 3,99, 3,435 et 3,46.

infrarouge ($CCl_4$) : bandes du noyau aromatique à 1580 $cm^{-1}$ (F), du groupe =C—O—C— à 1220 (F) et 1056 (F) $cm^{-1}$, des groupements phényles à 687 $cm^{-1}$ (F).

Donc, l'*o*-méthylène-quinone (II) engendrée par rupture thermique aussi bien des bases de Mannich du phénol (I) que du saligénol (I') se comporte comme un excellent diène, réduisant même le butadiène à jouer le rôle de diénophile. La différence observée dans les rendements proviennent de la stabilité relative des deux composés (I) et (I') à la chaleur; les bases sont thermorésistantes puisqu'on les récupère en grande partie après chauffage 15 h à 200° alors que le saligénol possède deux températures critiques :

dès 160° il perd une molécule d'eau et donne (II) et au-dessus de 175-180° il se décompose en formol et phénol.

C'est donc la grande stabilité des bases de Mannich du phénol qui limite considérablement la portée de la réaction diénique et la valeur de cette méthode de synthèse de chromannes-2 substitués. On retrouve le même résultat lorsqu'on s'adresse aux bases de Mannich du naphtol-1. C'est ainsi que le N-pipéridinométhyl-2 naphtol-1 (VI) ne donne, par condensation thermique avec le butadiène, qu'un faible rendement (10%) en vinyl-2 benzo-7.8 chromanne (VII), $\acute{E}_{0,2}$ 145°. Picrate, F 116° (alcool).




Ce composé présente le spectre ultraviolet d'un alcoxy-1 naphtalène mais avec un effet bathochrome de 5 mμ.

$\lambda_{max}^{alc}$ 213, 240, inf. 287,5, 298,5, 311,5, inf. 318 et 326,5 mμ; log ε 4,58, 4,58, 3,605, 3,065, 3,565, 3,44 et 3,495.

Son spectre infrarouge indique la présence du groupe $—CH=CH_2$ par les bandes 1637 (f), 976 (F) et 929 cm⁻¹ (F), celle du groupe naphtalène 1603 (m), 1580 (F) et 1512 cm⁻¹ (F) dont l'un des noyaux est 1.2.3.4-tétrasubstitué : 805 cm⁻¹ (F) et l'autre *o*-disubstitué : 750 cm⁻¹ (F) et celle du groupe =C—O—C— : 1210 (F) et 1083 cm⁻¹ (F).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(2) V. Diomède-Fresa, D. Fumarola et P. de Rinaldis, *Accad. pugliese Sci., Atti Relaz.*, Parte 2, 17, 1959, p. 561.

(3) K. E. Fichtelius, G. Laurell et L. Philipson, *Acta pathol. microbiol. Scand.*, 51, 1961, p. 81.

(4) B. D. Jankovič, B. H. Waksman et B. G. Arnason, *J. Exp. Med.*, 16, 1962, p. 159.

(5) J. F. A. P. Miller, *Lancet*, 2, 1961, p. 748.

(6) I. Törö, *Bull. Assoc. Anatomistes*, n° 92, 1957, p. 1312.

(*Clinique Médicale infantile, Hôpital des Enfants, Bordeaux, E. N. S. C, M.*, 8, *rue de l'École Normale, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Les faciès du Sidérolithique au vallon des Saints, à l'Ouest de Boudes (Puy-de-Dôme).* Note (*) de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les collines sannoisiennes des Mottes offrent un intérêt particulier concernant la stratigraphie du Sidérolithique d'Auvergne. Elles mettent en évidence la superposition des deux séquences.

Le vallon des Saints prolonge jusqu'à Boudes (*fig.* 1) la vallée dite de la source de Bard avec ses anciens vestiges de thermes gallo-romains adossés au socle près de la colline des Mottes qui domine la petite plaine du Lembron (1), ainsi que les vignobles étalés sur ses pentes au-dessus du village de Bard. Ici les terres rouges épaisses de plusieurs mètres ne sont pas toujours en place. Au contraire, à Augnat, la route de Barèges à Saint-Gervazy est encaissée dans des parois verticales de roches rouges foncées cohérentes pourvues de réseaux de diaclases et directement assises sur le socle (2).

Entre Boudes et Madriat existent de nombreux couloirs affaissés où les faciès rutilants poreux se disposent par bandes multicolores. La position de ceux-ci peut être fonction de l'architecture de la région; c'est ainsi que certains d'entre eux se retrouvent perchés à 80 m de haut entre le Fromental et Lets. D'autres témoins sont directement recouverts par des laves. La dénivellation est de l'ordre de 160 m entre les derniers placages rouges et les formations de Madriat. Des festons de roches concrétionnées dures, sont localisés dans des colonnades coiffées de petites cuestas, pétrographiquement composées de grès et d'arkoses à faciès sursilicifiés. Le village de Madriat est situé en contre-bas de ce talus tectonique et c'est du côté de celui-ci que l'action géochimique de nature hydrothermale s'est davantage manifestée (filons de quartz fibreux, calcédoine, lits d'alunite, conglomérats rouges à ciment et nombreux filonnets d'hématite, d'ilménite). A l'Ouest ce sont des témoins pédogénétiques qui sont abondants et leurs caractères sont nettement opposés aux précédents (concrétionnements, silicifications pédologiques donnant naissance à des paléosols à débris de phytolithes incorporés dans des arkoses à grains très fins avec une matrice grise, verte et calcédonieuse. Les argiles rouges et les faciès d'altération apparaissent dans des petits chemins.

L'oligiste, la goethite et la limonite remplissent les diaclases du socle altéré des anatexites (2) et confèrent à celles-ci un aspect polychrome. Le vallon des Saints laisse apercevoir des figurines aux formes variées qui, ciselées par une érosion importante, semblent s'animer à travers les prunelliers et les bosquets de chênes.

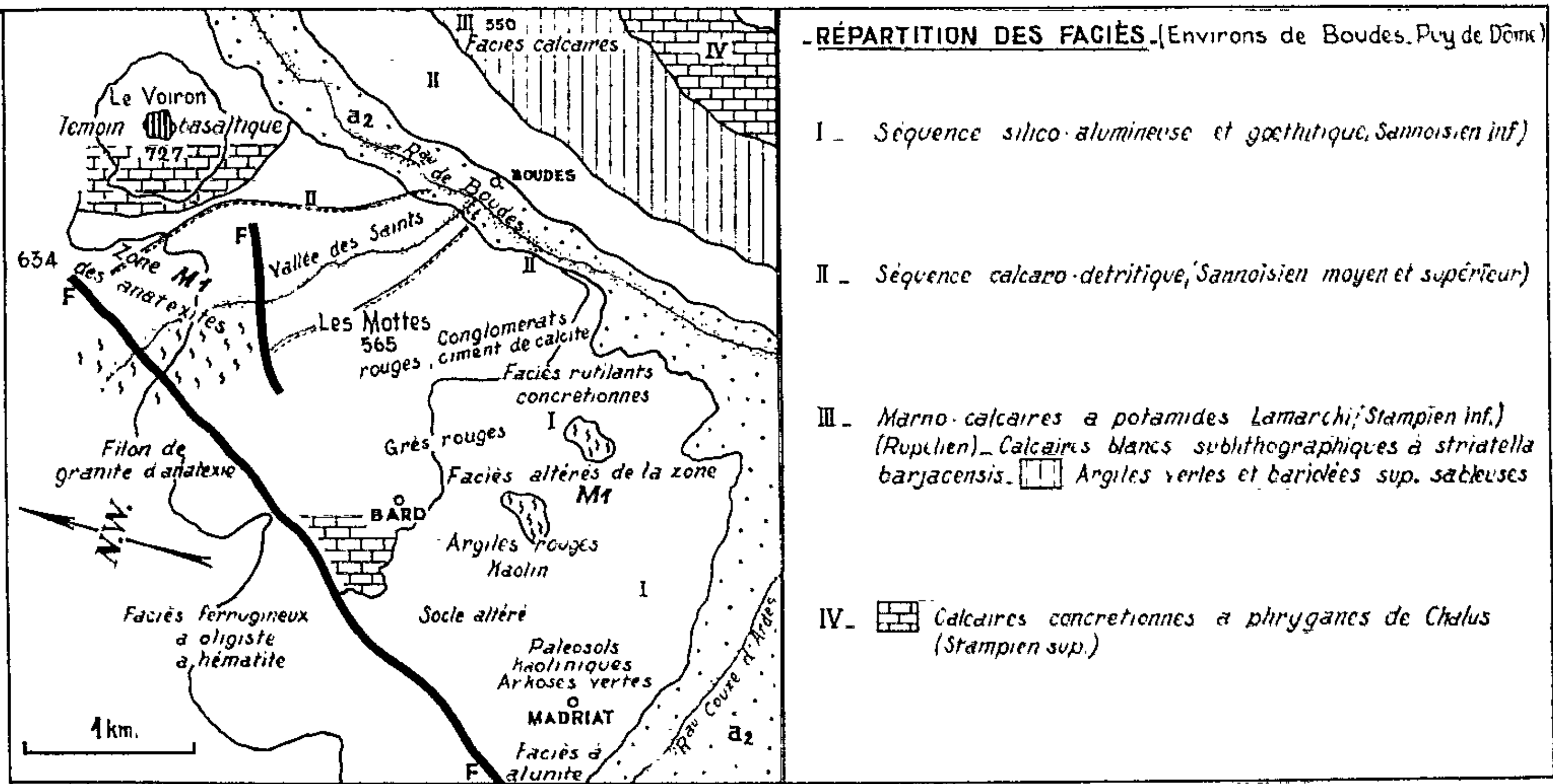



Fig. 1.

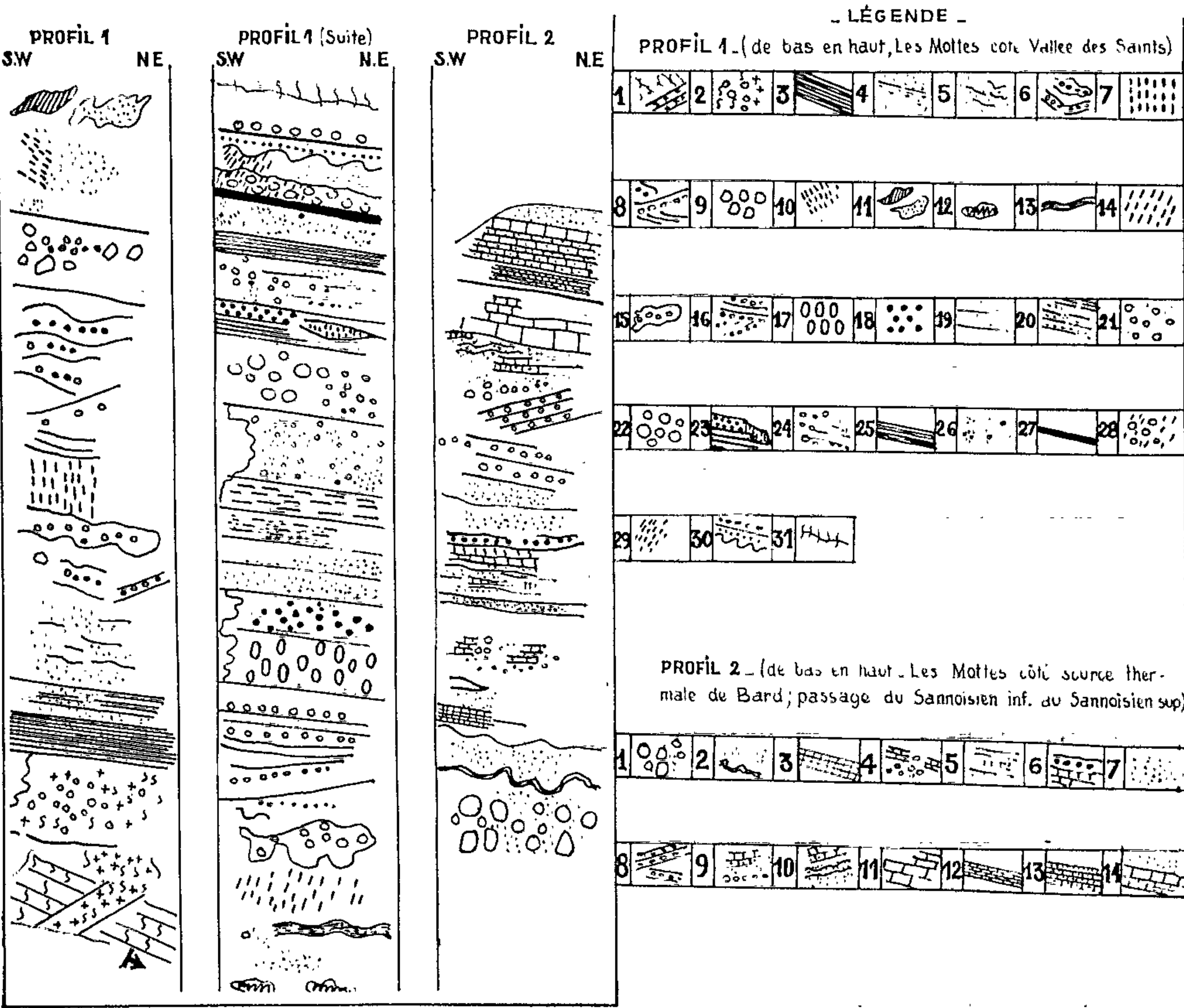



Fig. 2.

C'est dans cette curieuse vallée que j'ai pu établir une stratigraphie du Sidérolithique auvergnat, dont la base, reposant sur le socle, est faite d'argiles bariolées et kaoliniques. La série cristallophyllienne (³) mono-

clinale des Couzes apparaît dans le ruisseau de la source de Bard, dont le profil se remarque par la végétation de *Phragmites communis*. Immédiatement au-dessus du socle des roches pourries riches en alunite, sont faites d'anatexites, tantôt grenues à biotite, tantôt schisteuses à grenat, mélangées à des argiles vertes et rouges et blanches kaolineuses.

Les observations sont présentées sous forme de deux profils (*fig.* 2). Ils mettent en évidence la superposition de deux séquences :

A : une première séquence kaolino-hématitique s'achevant par le conglomérat rouge de Bard.

B : une deuxième séquence calcaréo-détritique avec intercalations de bancs marno-calcaires.

PROFIL 1 (*de bas en haut*).

Série complète des Mottes côté Vallée des Saints.

A. *Première séquence kaolineuse et hémato-goethitique.*

1. Socle (anatexites; granite d'anatexie);
2. Roches pourries issues du socle : alunite, kaolinite;
3. Argiles rouges kaoliniques (1,50 m);
4. Argiles sableuses (1 m);
5. Grès rouges et blancs kaoliniques (5 m);
6. Galets de grès, quartz, arkoses, quartzites, anarexites (15 à 20 m);
7. Grès rouges à ciment d'opale, de goethite et hématite (1,50 m);
8. Galets de quartz blancs de 5 à 10 cm de diamètre (1,50 m);
9. Conglomérat à galets d'anatexites, de quartz (10 à 20 cm de diamètre) (1 m);
10. Grès rouge et blanc kaolineux (0,90 m);
11. Grès ferrugineux à limonite, oligiste (0,25 m);
12. Concentration d'oligiste dans les grès et nodules;
13. Filonnets d'hématite;
14. Grès rouge à muscovites fines (3 m);
15. Galets en lentilles dans les grès rouges (5 à 10 cm de diamètre);
Nodules gréseux remaniés, grès verts (8 à 10 cm de diamètre);
Granites anatexites, pegmatites, quartz blanc laiteux (7 cm de diamètre);
Ortho-amphibolites, leptynites, péridotites serpentines;
16. Faciès graveleux, quartzifères, concrétionnés (galets aplatis);
17. Faciès à gros nodules concrétionnés remaniés (5 à 10 cm de diamètre) (0,20 m);
18. Faciès de grès rouges à nodules de 1 à 2 cm de diamètre (1 m);
19. Grès à ciment d'opale jaune orangé;
20. Grès rouge violacé (2 m);
21. Conglomérat grisâtre à galets de 1 à 2 cm de diamètre (1 m);
22. Conglomérat rouge grisâtre polygénique à galets (1 à 25 cm de diamètre), à grès rouges remaniés (0,4 à 0,50 m);
23. Dépôts ferrugineux et arkosiques, hématite, oligiste, argiles sableuses rubéfiées;
24. Conglomérat, argiles et grès rouges, orangés, lie de vin à galets de 1 mm à 3 cm de diamètre (0,25 m);
25. Argiles rouges (0,30 m);
26. Grès verts; argiles sableuses vertes (0,40 m);
27. Argiles vertes micacées (0,20 m);
28. Sables argileux blanchâtres et kaolin;
29. Arkoses supérieures (0,15 à 0,20 m);
30. Grès blancs durs arkosiques (0,10 m);
31. Terre végétale.

PROFIL 2 (*de bas en haut*).

*Suite de la coupe précédente.*

Les Mottes côté source de Bard.

Transition entre le Sannoisien inférieur (début du Sidérolithique) et le Sannoisien moyen et supérieur.

A. *Fin de la première séquence.*

1. Conglomérat polygénique rouge de Bard à matrice silico-alumineuse et hémato-goethitique (nombreux quartz laiteux anguleux et galets de roches à fort indice d'aplatissement (1 à 10 cm de diamètre). C'est le conglomérat supérieur du Sidérolithique *sensu stricto* à séquence silico-alumineuse (Sannoisien inférieur) (2 m).

B. *Deuxième séquence calcaréo-détritique.*

2. Arkoses graveleuses à ciment calcaire; grès micacés jaunes; kaolin (0,30 m);
   Sédimentation marquant le début du Sannoisien moyen et supérieur à séquence silico-carbonatée;
   Passage progressif aux calcaires organisés et aux arkoses supérieures de la Limagne : faciès zoogènes à *Potamides lamarcki* et à *Cerithium plicatum* de la butte de Voiron (*fig.* 1);
3. Faciès marno-calcaires gris bleu et gris blanc (0,25 m);
4. Arkoses graveleuses à ciment calcaire (3 m);
5. Calcaires marneux micacés roses et bariolés;
6. Calcaires concrétionnés à goethite et hématite;
7. Passées fines gréso-marno-calcaires (1,50 m);
8. Arkoses à ciment calcaire passant à un conglomérat de même nature et à galets de quartz (strates entrecroisées) (1 m);
9. Arkoses fines ferrugineuses (quartz de 2 à 7 mm), feldspaths blanc nacré de 1 à 8 mm (0,75 m);
10. Argiles sableuses et calcaires roses (6 m);
11. Calcaires roses à très fines muscovites (0,25 m);
12. Calcaires marneux rouges (0,30 m);
13. Grès à ciment calcaire rose à muscovites (0,80 m);
14. Calcaires détritiques roses, grisâtres et verdâtres à quartz anguleux ou à fort indice d'émoussé (10 m).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2391.

(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1831.

(3) F. HUBERT FORESTIER, *Métamorphisme hercynien et antéhercynien dans le bassin du Haut-Allier* (*Massif Central français*), 1, 1961; Y. VIALETTE, *Les schistes cristallins de la région des Couzes* (*Massif Central français*), 1957.

(*Laboratoire de Sédimentologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Interprétations stratigraphique et paléogéographique du Jurassique moyen Jbel Klakh (Haut Atlas marocain oriental).* Note (*) de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des éléments paléontologiques nouveaux, ainsi que l'étude des surfaces de discontinuité, des structures et de la morphologie, permettent de donner une interprétation nouvelle de la stratigraphie du Jurassique moyen du Jbel Klakh, en mettant en évidence l'importance des phénomènes de sédimentation périrécifale et de la dolomitisation qui les ont suivis.

La série stratigraphique du Jbel Klakh comprend les assises suivantes (1) :

*a.* des dolomies massives en bancs épais, formant l'axe de la chaîne (dalle des Hauts Plateaux); cet épisode, transgressif sur les marnes du Toarcien, est attribué à l'Aaléno-Bajocien inférieur en raison de la présence, en son sein, de bancs calcaires, épargnés par la dolomitisation, qui ont livré *Erycites fallax* Ben., *Tmetoceras* sp. et *Pleydellia* sp.;

*b.* des marnes vertes, s'épaississant vers le Sud-Est, qui, ayant donné à leur base quelques *Cadomites*, *Stephanoceras* gr. *humphriesianum* Sow., *Normannites braikenridgi* Sow. non d'Orb., sont rangées dans le Bajocien moyen;

*c.* Des barres calcaires formant corniche, avec épaississements récifaux contenant de nombreux Échinodermes associés à *Terebratella oranensis* Flamand, qui sont considérées comme représentant le Bajocien supérieur (avec une certaine imprécision);

*d.* des marnes avec calcaires intercalés, où de premiers niveaux gréseux peuvent apparaître, qui sont datées par la présence de nombreux *Ermoceras* et *Cadomites* aff. *daubenyi* Gemmellaro, faune d'origine arabique considérée comme Bajocien terminal;

*e.* transgressives sur le flanc nord, et localement discordantes au milieu de la chaîne, des marno-calcaires dolomitiques à *Bothriopneustes* et *Acrosalenia* actuellement rapportés au Bathonien.

Cette série a été interprétée de façons diverses :

P. Russo attribuait les dolomies *a* au Lias et Jurassique moyen, le noyau central liasique était ceinturé par une bande de marnes à *Erycites fallax* Ben. du Lias supérieur [(2), p. 75 et 80]. Les marnes *b* à *Pos. ornati* Quenst. étaient rangées dans le Bajocien, et la corniche *c* dans le Bathonien avec une riche faune d'Echinodermes : *Spherotiaris atlantis* Lamb., *Sph. Kœchlini* Cott., *Plegiocidaris bathonica* Cott., *P. davousti* Cott., *Hemicidaris djermanensis* Gauth., *Stomechinus figuigensis* Lamb.

D'après G. Choubert et par comparaison avec le Jbel Mechkakor, situé 100 km à l'Ouest, les dolomies *a* correspondraient au passage latéral des marnes *b* (assimilées au « marnes à *Posidonomya alpina*

Gras » = *Posidonia ornati* Quenst. et équivalentes des marnes de Boulemane du Moyen Atlas) et également de la corniche calcaire *c*.

Les études poursuivies dans cette région permettent de donner une interprétation plus complète et sur certains points différente.

Il existe en effet des variations de faciès importantes dans la série stratigraphique du Jbel Klakh, entre le versant sud où la série est puissante et relativement continue, et le versant nord où l'on ne peut mettre en évidence les séries *b*, *c* et *d*.

L'interprétation selon laquelle l'épisode dolomitique *a* proviendrait du changement de faciès latéral des marnes à Posidonies (*b*) et de la corniche périrécifale (*c*) était assez tentante. Toutefois, cette interprétation, valable peut-être ailleurs, ne peut plus être retenue en ce qui concerne le Jbel Kalkh, pour les raisons suivantes :

— l'âge aaléno-bajocien inférieur des dolomies *a* est plus ancien que celui des marnes à Posidonies du Bajocien moyen *b*;

— cet âge plus ancien des dolomies *a* est souligné par le fait qu'elles occupent la position axiale de l'anticlinal, exhaussé par le jeu des fractures; si les marnes à Posidonies sont placées actuellement au même niveau altimétrique que les dolomies axiales du Jbel Klakh, c'est par suite de l'existence de failles entre les deux séries. Cette disposition, qui relève les compartiments anticlinaux chevauchants, est d'ailleurs une disposition classique dans toutes les chaînes liminaires du Haut Atlas.

— Au contraire la série marneuse *b* et la série *c* se réduisent considérablement en arrivant sur le Jbel Klakh. Un panneau de faible étendue le traverse même complètement, mais les couches marneuses se réduisent, tandis qu'une dolomitisation complète oblitère de plus en plus l'ensemble des phénomènes.

— Le jeu des lacunes de sédimentation et des dispositions transgressives qu'on observe localement, suffisent pour expliquer la disparition de certaines séries [3].

— La dolomitisation intense sur l'axe de l'anticlinal chevauchant du Jbel Klakh, apparaît comme le phénomène le plus important, responsable des difficultés dans l'analyse stratigraphique de cette série du fait de l'homogénéisation des assises qui en résulte. On peut admettre, à titre d'hypothèse, que la dolomitisation de l'épisode *a* est pénécontemporaine et en relation avec le caractère récifal de cet épisode. Puis la tectonisation intense de l'anticlinal du Jbel Klakh, en relation avec l'accident nord-atlasique, aurait provoqué une dolomitisation générale de l'ensemble des séries, l'apport magnésien pouvant provenir de la masse des dolomies *a*.

Il apparaît ainsi que le noyau dolomitique du Jbel Klakh correspond à un épaississement de nature vraisemblablement périrécifale suivi de dolomitisation, comme en témoignent la présence des bourgeonnements à polypiers dans les apophyses non dolomitisées. Puis, avec un léger décalage dans le temps par suite de la différence des vitesses de sédimentation,

les marnes à Posidonies ont colmaté et comblé les abords de la ride déjà formée du Jbel Klakh, l'ensemble étant nivelé et scellé par le dépôt de la dalle périrécifale à *Ter. oranensis*. On retrouve au Jbel Klakh, pour le Jurassique moyen, les phénomènes de sédimentation récifale bien mis en évidence dans le Viséen du J. Ioucha (bassin de Colomb-Béchar) par A. Combaz et D. Massa (4) et C. Pareyn (5).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. Du Dresnay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2872.

(2) P. Russo, *Thèse*, A. Univ. Lyon, 1927.

(3) R. Du Dresnay et D. Mongin, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 323-324.

(4) A. Combaz et D. Massa, Rapp. inéd. C. F. P. A., 1954.

(5) C. Pareyn, *Thèse*, Publ. Centr. Rech. Sah., no 1, 1961.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Le Taourirt Tan Afella et sa région.*
Note (*) de M. **Henri Sanselme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Taourirt Tan Afella a fait l'objet d'une étude géologique détaillée concernant les séries métamorphiques encaissantes, la morphologie et la fracturation et la nature du batholite granitique. Des hypothèses sont avancées concernant sa mise en place et ses formes en profondeur.

Le Taourirt Tan Afella, situé à 170 km au Nord de Tamanrasset, a fait l'objet d'une étude géologique et structurale à l'échelle du 1/20 000$^e$, couvrant environ 150 km$^2$. Ce travail a bénéficié d'importants moyens sur le terrain : équipe spécialisée de géologues et d'assistants, hélicoptères, photographies aériennes à petite échelle, cartes topographiques détaillées. Les laboratoires du Service de Minéralogie du C. E. A. ainsi que de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand ont fourni également une contribution notable. Ainsi ont pu être recueillies et ordonnées en moins de quatre mois de très nombreuses observations qui feront l'objet d'une publication ultérieure ainsi que d'une carte géologique. Quelques points particuliers demandent cependant à être soulignés, qui concernent la morphologie et la structure du massif granitique, les caractéristiques de sa mise en place dans les terrains encaissants, les âges relatifs des diverses formations.

Le massif granitique (ou Taourirt) du Tan Afella occupe une position privilégiée à la limite des grandes séries *suggariennes* et *pharusiennes* qui forment la trame du massif central saharien qu'est le Hoggar. La zone de contact entre les deux séries se fait par une gigantesque zone broyée qui se développe du Nord au Sud sur plusieurs milliers de kilomètres, puisque les cartes générales la font se poursuivre jusqu'au Togo.

Le Suggarien est un complexe de séries métamorphiques jusqu'ici réputées antécambriennes, antérieur au Pharusien d'origine sédimentaire, ayant subi à la fois un métamorphisme général et une importante migmatisation. Le métamorphisme général a abouti à deux séries individualisées, celle de l'Arechnoun et celle de l'Egéré, dont on peut se demander si elles ne sont pas autre chose que les termes d'évolution parallèle de faciès différents d'une même série originelle. Les récurrences sont en effet nombreuses. La migmatisation a développé essentiellement deux séries granitiques dans ces formations : les granites monzonitiques de la Tefedest à l'Est, le granite alcalin d'In-Eker à l'Ouest. On a voulu voir dans les granites d'In-Eker le produit d'une action pharusienne dans les formations suggariennes préexistantes.

Ainsi, il se trouve que les 150 km$^2$ étudiés occupent une position privilégiée dans la géologie du Sahara et même de l'Afrique. A la limite des deux séries anciennes qui constituent le socle saharien, dans la plus

ancienne des deux, nous avons eu à cartographier en si peu d'espace deux séries discordantes de métamorphisme général, appelées série d'In-Eker et série de la Tefedest, et quatre granitisations distinctes :

1° Trois d'allure « migmatisante », dont deux appartiennent au cycle d'In-Eker, et qui ont donné, à partir d'une même origine, des roches différentes selon les matériaux traversés : granites à amphiboles en milieu carbonaté, granites alcalins en milieu silicaté. La troisième granitisation appartient au cycle de la Tefedest, qui développe des faciès de contact assez particuliers, tel que le « granite de la balise 14 ».

2° Une à bords circonscrits, celle du Taourirt Tan Afella, dont la curieuse géométrie va être évoquée maintenant.

Le Tan Afella émerge comme un bubon au-dessus de la série métamorphique d'In-Eker, dans laquelle il s'enchasse selon un contour elliptique très régulier de 8 sur 5,6 km d'axes. Cette masse elliptique se décompose en deux corps granitiques : le premier occupe la presque totalité du relief, selon une *coupole* aplatie, dont le contour de base, à la cote 1 000, forme un cercle à peu près parfait de 5 100 m de diamètre; le second forme un *croissant* qui s'encastre entre la coupole et les terrains encaissants, à leur altitude moyenne de plateau, soit 1 000 m, sauf sur les deux cornes qui se relèvent de 300 m chacune.

La morphologie de la coupole a été étudiée en détail, et l'on émet l'hypothèse qu'il s'agit d'un ellipsoïde aplati, peu érodé, qui pourrait avoir environ 3 700 m d'épaisseur au maximum, dont 1000 émergent au-dessus du plateau. Ce corps ne serait pas posé d'aplomb dans les métamorphites, mais légèrement déversé vers le Nord-Ouest.

La fracturation du Tan Afella, étudiée en détail au 1/5 000e, montre la superposition de trois réseaux de failles d'importances diverses, qui ont été cartographiées et analysées :

— des fissures périphériques et radiales, consécutives à la consolidation, dont la profondeur ne dépasse pas une cinquantaine de mètres, et qui sont à l'origine de la desquamation en boules;

— des fractures longitudinales et transverses réparties en deux réseaux orthogonaux, l'un de direction Tefedest, l'autre de direction In-Eker, dont la longueur est comprise entre 2 et 4 km, dont la profondeur peut atteindre 300 à 500 m;

— des dislocations majeures, qui traversent l'ensemble du massif, en décrochant localement les bordures, et dont on a pu reconstituer la mécanique.

Il est également intéressant de noter quelques faits relatifs à la mise en place de ce granite. Il traverse sans les déranger les diverses roches de la série d'In-Eker, alignées en bandes verticales parallèles. Bien que la composition minéralogique du granite soit absolument constante, sa composition chimique reflète cependant la trame des terrains encaissants dans lesquels il s'est mis en place : augmentation de la teneur en silice

à l'emplacement des bancs de quartzite, augmentation de CaO et MgO à l'emplacement des séries carbonatées. Les contacts, quand ils ont été observés, ne montrent aucune action mécanique ni chimique, même à l'échelle du décimètre, mais tout au plus une légère soudure de silice, comme c'est le cas entre le Taourirt et le granite d'In-Eker. Par ailleurs on note, au centre géométrique exact de l'ellipse totale formée par le système coupole-croissant, comme une cheminée de granite porphyroïde, seule différenciation observable. L'hypothèse a été émise d'une granitisation à partir de ce « germe », phénomène développé dans une série hétérogène sans action violente, comme une corrosion, donnant un produit constant, analogue au développement d'un abcès ou d'un cancer dans un organisme vivant. D'autres « cancérisations » se sont produites de la même façon dans d'autres Taourirts sahariens, du Hoggar ou de l'Aïr, et quelquefois en couronne. Il est enfin à noter, pour le Tan Afella, qu'un ellipsoïde de granite de quelques mètres de diamètre, ayant les formes qu'on supposait au principal, a été découvert, coupé en deux par l'érosion torrentielle dans une vallée proche du contact. Ce batholite ne développe aucun métamorphisme, ne dérange en aucune manière les gneiss encaissants, et présente la même composition minéralogique que le Tan Afella, dont il est en quelque sorte une maquette. Dès lors, les hypothèses concernant la forme et la mise en place du Tan Afella deviennent très vraisemblables.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
*Département des Prospections et Recherches Minières.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur les caractéristiques morphologiques des versants périglaciaires non fonctionnels de solifluction laminaire (« glacis d'érosion en roches tendres »).* Note (*) de M. ÉTIENNE DE VAUMAS, présentée par M. Jacques Bourcart.

On a signalé dans les pays méditerranéens ou subarides, des « glacis d'érosion en roches tendres » dont la morphogenèse est encore mal expliquée.

Avant de décrire ce type de relief, il est nécessaire de rejeter le terme sous lequel on le dénomme habituellement. En effet, *a.* ce terme confond la partie et le tout et attire abusivement l'attention sur un seul élément du versant considéré (le glacis); *b.* il ne fait image que pour une partie du versant qui, en réalité, est concave; *c.* il est vague : l'expression « roches tendres » pour « roches non résistantes » ne dit pas à quoi les roches ne résistent pas; *d.* enfin ce terme crée une confusion désastreuse avec les autres glacis, et notamment avec les glacis de pédiment [1].

1. DESCRIPTION D'UN VERSANT. — 1° *Coupe transversale.* — Les Versants montrent de haut en bas : *a.* un *talus* ou *escarpement*, de hauteur variable, de pente variable mais ordinairement assez forte, en tout cas toujours plus forte que celle du glacis; *b.* une *courbure* qui raccorde le talus et le glacis; *c.* un *glacis*, de profil rectiligne. Sur une carte, les courbes de niveau d'un glacis sont séparées les unes des autres par une même distance horizontale; il existe donc non seulement une équidistance en altitude mais aussi une équidistance en plan. Ces deux équidistances diffèrent beaucoup l'une de l'autre car la pente du glacis, variable avec la roche, est toujours faible (moins de 10°). La largeur du glacis peut être considérable (plusieurs kilomètres), ce qui explique vraisemblablement qu'il ait, à ce point, captivé l'attention aux dépens des autres éléments du Versant.

2° *Surface topographique.* — *a. Les Versants sont des formes mortes, non fonctionnelles.* Quand ils ne sont pas protégés par une nappe alluviale cimentée, par une croûte dure, ou par la végétation, ils sont extrêmement vulnérables au ruissellement actuel qui peut y créer des bad-lands en quelques années.

*b. Les Versants ont une surface parfaitement unie.* Ils ne portent la trace d'aucun talweg, même sous la forme atténuée que ceux-ci revêtent sur les glacis de pédiment. Aucun autre accident morphologique n'y est repérable.

*c. Ces Versants ont tendance à avoir des courbes de niveau dont les sinuosités ont de très grands rayons de courbure; très souvent, ces courbes de niveau sont rectilignes sur des distances notables.* Ce n'est pas le cas lorsque le Versant s'appuie sur un autre relief de roches résistantes (chaîne de montagne, par exemple), ce relief impose alors son tracé au Versant.

Mais lorsque le Versant limite un plateau ou une cuesta, formés par la même roche que lui, les petites sinuosités du tracé n'existent pas. Les plateaux et les vallées montrent alors des bordures très peu sinueuses ou même rectilignes. Ce type de versant est donc *une des formes de relief* — sinon la forme de relief ? — *qui se rapproche le plus d'une surface géométrique :* un plan, incliné à l'aval et se relevant à l'amont par une courbure (et non pas par un angle).

*d.* Dans les pays méditerranéens, les Versants semblent indifférents à l'orientation. Il n'en est plus du tout de même *quand on s'élève en latitude* où *des dissymétries très accentuées apparaissent entre Versants diversement orientés.*

*e. Les vallées, encadrées de Versants ont souvent des largeurs considérables et hors de proportion avec la puissance d'érosion des rivières qui y sont installées.* Faire appel à des débits énormes de périodes révolues pour expliquer les largeurs de ces vallées, amène à tomber dans la contradiction, car les mêmes vallées deviennent instantanément très étroites là où affleurent d'autres roches que celles dans lesquelles se forment les Versants.

2. VERSANTS ET RELIEFS AVOISINANTS. — 1° *Les Versants sont façonnés uniquement par des forces morphogénétiques s'exerçant directement sur leur propre surface.* Les Versants en effet peuvent être : *a.* appuyés contre des reliefs en roches plus résistantes qui les dominent; *b.* constitués par les versants d'un plateau horizontal bâti de la même roche; *c.* formés par des fronts de cuesta ou d'un relief dissymétrique, également bâtis dans la même roche. Les deux derniers cas, mais notamment le dernier des deux, prouvent d'une manière décisive que la morphogenèse des Versants ne doit rien à des forces d'érosion ou d'accumulation qui proviendraient de territoires extérieurs à leur propre superficie. Il en existe une excellente confirmation dans le fait suivant : des buttes-témoins dont les sommets ont des surfaces minuscules sont entourées de Versants immenses et aussi bien façonnés que ceux qui entourent à proximité immédiate les plateaux très étendus dont les buttes ont été détachées. Ce qui est donc à expliquer, ce n'est pas que les Versants aient pu être façonnés sans intervention de forces morphogénétiques, provenant de l'extérieur de leurs propres surfaces, mais comment ils ont pu se former dans certains cas (qui sont les plus fréquents) malgré l'entrée en jeu de ces forces.

2° *Répercussions sur les Versants, des forces morphogénétiques provenant de l'extérieur de leurs propres surfaces.* Parmi ces forces, on retiendra seulement pour l'instant, le ruissellement qui arrive de l'amont du Versant : A. *Quand une rivière débouche de l'amont, trois cas sont possibles : a.* la rivière s'encaisse en gorge et traverse le Versant en étrangère (littoral de Pomos); *b.* la rivière traverse le Versant, s'y encaisse et de nouveaux Versants (non fonctionnels à l'heure actuelle) se forment de part et d'autre; *c.* enfin, s'il s'agit d'une région où le ruissellement n'est pas linéaire comme

dans les deux cas précédents, mais aréolaire, les sheetfloods façonneront un cône rocheux qui s'emboîte dans le Versant. B. *Dans les interfluves qui séparent deux rivières et où le Versant se raccorde avec le relief amont*, l'influence du ruissellement sur le Versant varie en fonction de la superficie de l'impluvium existant à l'amont, ainsi que de la couverture rocheuse ou végétale du Versant. Il y a création aux dépens du Versant, de formes d'érosion qui seront étudiées ultérieurement.

3. Emboitement des Versants les uns dans les autres et couvertures des Versants. — 1° Le paragraphe précédent (2, A, *b*) a déjà montré que des Versants pouvaient s'emboîter les uns dans les autres. Ces emboîtements sont connus dans presque toutes les régions où des Versants ont été signalés. Chaque emboîtement correspond à un encaissement des rivières qui s'est opéré pendant la période de ruissellement; cette période correspond donc à l'interglaciaire et aux moments qui encadrent immédiatement celui-ci (fin de la déglaciation, début de l'englaciation). Cette constatation est une preuve supplémentaire que les Versants sont nivelés en période froide ([2]).

2° De fait, on connaît de nombreux cas où *il existe un Versant par glaciation*. Comme au Quaternaire, le niveau de la mer n'a cessé de se retrouver plus bas après chaque déglaciation, les Versants sont étagés du haut en bas, du plus ancien au plus jeune. Dans le Proche-Orient, cette correspondance de chaque Versant avec une glaciation du Quaternaire établit une opposition radicale avec ce qui s'est passé dans la même région pour les formes de pédiment. La formation de celles-ci, en effet, a commencé au Levant au lendemain de la dernière phase orogénique qui a fait reculer la mer plaisancienne et a redonné aux massifs leur vigueur, elle n'a cessé qu'avec la glaciation rissienne ([3]); une érosion aréolaire n'existe plus maintenant que dans des endroits limités, l'érosion linéaire triomphant partout ailleurs.

3° Les Versants sont extrêmement vulnérables au ruissellement tant soit peu concentré. Dans les pays méditerranéens, ils n'ont subsisté que parce qu'ils portent une couverture végétale ou une couverture alluviale plus ou moins cimenté.

4. Les régions des barres et crêts de Chypre. — Chypre présente dans la partie septentrionale de la Mésaorée un cas de Versants, particulièrement intéressant. Il existe en effet au Sud et tout le long de la chaîne de Kyrénia une zone où le flysch gréso-sableux a été plissé en anticlinaux et en synclinaux vigoureux qui ont été complètement nivelés par la suite. Sur cette surface pénéplanée, l'érosion différentielle a joué et a mis en relief les couches les plus résistantes qui ont donné des barres et des crêts, parallèles à la chaîne de Kyrénia. Dans l'intervalle de ceux-ci, c'est-à-dire dans les couches les moins résistantes, des dépressions longitudinales parcourues par des affluents subséquents, ont été creusées. Or, il ne fait pas de doute que ces dépressions ont été d'abord façonnées en Versants

se faisant face, avant d'être occupées par les affluents actuels. Ces régions montrent donc, de manière certaine, que le processus morphogénétique qui donnait naissance aux Versants était capable de se transformer devant une barre formant obstacle en un processus de ruissellement linéaire, avant de se reconstituer à nouveau dans la zone de roches non résistantes qui faisait suite à la barre vers l'aval, et ainsi de suite.

5. CONCLUSIONS. — En résumé, les caractéristiques morphologiques des Versants sont les suivantes :

1° *D'un point de vue purement statique : a.* le profil de l'ensemble du Versant est concave; celui du glacis est rectiligne; *b.* la surface du Versant est parfaitement unie et les accidents topographiques ont tendance à avoir (en plan) un tracé rectiligne; *c.* les vallées sont très larges; *d.* les Versants peuvent s'emboîter les uns dans les autres; *e.* aux latitudes méditerranéennes, il n'existe pas de dissymétrie entre Versants diversement orientés.

2° *D'un point de vue dynamique : a.* les Versants sont actuellement non fonctionnels; *b.* les Versants correspondent chacun à un cycle glaciaire; *c.* leur façonnement ne peut se faire que par des forces morphogénétiques s'exerçant immédiatement sur leur surface; *d.* il y a quelquefois juxtaposition sur le Versant du processus qui lui donne naissance et d'un écoulement linéaire qui le traverse en étranger; *e.* selon la plus ou moins grande résistance des roches, il y a parfois passage successif, de l'amont à l'aval, d'un ruissellement linéaire et du processus qui façonne les Versants; le phénomène peut se reproduire plusieurs fois de suite.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Jusqu'à ce que ce type de relief soit expliqué (*voir* autre Note), il sera appelé, à part le titre de la présente Note et de la suivante, Versant.

(2) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1132, 1326 et 2879.

(3) E. DE VAUMAS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1132.

VOLCANOLOGIE. — *Gaz occlus dans les verres de la vallée des Dix Mille Fumées (Katmai, Alaska).* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Pierre Bordet**, présentée par M. René Fabre.

Des échantillons de verre volcanique ont été prélevés dans la vallée des Dix Mille Fumées (Katmai, Alaska) lors d'une visite faite par un groupe de volcanologues européens [1], à la suite du Symposium de Volcanologie qui s'est tenu à Tokyo en mai 1962.

Ces échantillons proviennent, d'une part, des ponces associées aux ignimbrites qui, depuis l'éruption de 1912, remplissent la vallée des Dix Mille Fumées, d'autre part, d'un culot (Nova Rupta) dont l'extrusion a marqué la fin de cette gigantesque éruption; ainsi qu'on le sait, le matériel volcanique juvénile rejeté à cette occasion a présenté un volume total de 25 $km^3$, dont la moitié environ était constituée par des ignimbrites et des ponces.

Il était intéressant d'étudier les gaz contenus dans ces échantillons pour essayer de connaître la composition des gaz émis lors de la formation des ignimbrites.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1. *Gaz contenus dans les vésicules des ponces.* — Ces gaz ont été obtenus par broyage sous vide d'échantillons de ponce d'un volume d'environ 0,5 ml.

Il a été extrait 0,107 ml de gaz par gramme de roche. Leur analyse a donné les résultats suivants :

Oxygène : 20,0 % ($\pm$ 1,0 %);

Azote (+ g. r.) : 80,0 % ($\pm$ 0,3 %).

Il s'agit donc d'air. On doit admettre que les vésicules de ces ponces ne sont pas étanches et que, postérieurement à leur formation, elles se sont fissurées, les gaz qu'elles contenaient ont pu alors s'échapper et être remplacés par de l'air. On ne peut donc tirer aucune conclusion sur la composition des gaz qui les remplissaient initialement.

2. *Gaz occlus dans les verres.* — Quatre échantillons ont été analysés; ce sont :

1. Lave du dôme de Nova Rupta; composition : rhyodacite à oligoclase.

2. Ponce de la vallée; bloc roulé provenant de Three Forks; échantillon moyen (RC 203); composition : mixte.

3. Partie blanche du même échantillon; composition : rhyodacite à oligoclase.

4. Partie noire du même échantillon; composition : dacite à labrador.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

| | Dôme de Nova Rupta. | Ponce (RC 203). Échantillon moyen. | Partie blanche. | Partie noire. |
|---|---|---|---|---|
| Perte de poids de 20 à 1000° | 0,47 | 0,71 | 1,12 | 0,62 |
| Volume total des gaz anhydres (ml/g) | 0,3591 | 0,3884 | 0,6666 | 0,3384 |
| Eau dégagée entre 20 et 1000° sous vide (cg/g) | 0,1117 | 0,5640 | – | |
| Composition centésimale en volume, des gaz anhydres : | | | | |
| $SO_2$ | 5,5 | 11,0 | 6,9 | 16,5 |
| $CO_2$ | 37,5 | 60,4 | 42,3 | 58,1 |
| CO | 44,9 | 22,5 | 44,3 | 19,0 |
| $H_2$ | 7,2 | 2,6 | 2,5 | 2,9 |
| $CH_4$ | 1,5 | 0,6 | 0,5 | 0,6 |
| $N_2$ + gaz rares | 3,4 | 2,9 | 3,5 | 2,9 |
| TOTAL | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Rapport $\frac{CO_2}{CO_2 + CO}$ | 0,455 | 0,729 | 0,488 | 0,754 |

Ces résultats conduisent aux remarques suivantes :

1. La lave de Nova Rupta et la partie blanche de la ponce contiennent des quantités de gaz différentes, mais la composition de ces gaz est analogue. Le dégazage de la lave de Nova Rupta ne semble pas avoir entraîné de variations systématiques dans la composition des gaz occlus.

2. Les parties noires et blanches du même échantillon de ponce contiennent des quantités de gaz différentes, les premières étant plus pauvres que les secondes. Parallèlement, les compositions chimiques de ces gaz sont fort différentes.

Deux hypothèses sont alors possibles :

— ou bien les parties noires et les parties blanches, qui sont formées par deux magmas différents, contenaient initialement des gaz différents qui ont conservé leur composition particulière, sans altération, dans les deux parties de la roche;

— ou bien la composition chimique des gaz était la même lors de l'éruption et la différenciation s'est produite postérieurement par réactions chimiques secondaires entre les gaz et les constituants différents des deux parties de la roche.

Cette deuxième hypothèse qui peut expliquer la variation du rapport $CO_2/(CO_2 + CO)$ ne paraît pas pouvoir justifier la haute teneur en anhydride sulfureux de la partie noire, d'autant plus que les pourcentages en hydrogène sont très voisins. Il semble donc probable que les gaz étaient initialement différents et qu'ils sont bien caractéristiques de chacun des deux magmas.

3. La teneur en eau de ces gaz est faible. On peut donc conclure que la plus grande partie des gaz qui ont été à l'origine de la formation des ponces et des ignimbrites était constituée par les composés oxygénés du carbone. Ceci confirme le délicat problème de l'origine géochimique de ces constituants.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) P. Bordet, G. Marinelli, M. Mittempergher et H. Tazieff, *Contribution à l'étude volcanologique du Katmai et de la vallée des Dix Mille Fumées (Alaska)* (*Mem. Soc. Belge Géol. Pal. Hydr.*, no 7, 1963).

(*Laboratoire des Gaz du C.N.R.S., Faculté de Pharmacie, Paris et Laboratoire de Minéralogie, Institut Catholique, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *La répartition des fonds sous-marins dans le « Mor Bras » (Morbihan). Résultats préliminaires.* Note (*) de MM. **Jean-René Vanney** et **André Guilcher**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Cette étude est le résultat d'une campagne de dragages réalisés dans le Mor Bras au cours du printemps 1962 à bord du navire de recherche côtière *Kornog* du Centre National de la Recherche Scientifique. Le Mor Bras est un domaine marin quasi clos, limité vers le Sud-Ouest par un long seuil rocheux parsemé d'îles et d'îlots (presqu'île de Quiberon, chaussée de Béniguet, îles d'Houat et Hoedic). Abrité dans sa plus grande partie des grandes houles du large et des violents courants de marée, il constitue un exemple de *golfe* où l'hydrologie et la sédimentation sont sous l'étroite dépendance des influences géographiques locales.

L'étude des échogrammes (sondeur Atlas Werke) et des dragages (drague Rallier du Baty) permet d'opposer nettement deux régions morphologiques et sédimentologiques. Tout d'abord une *ceinture de hauts-fonds rocheux* qui est entaillée dans les séries granitoïdes et métamorphiques (micaschistes et embréchites) de la Bretagne méridionale. Elle est limitée, sauf dans l'Ouest de la baie de Quiberon, par un abrupt très nettement exprimé au-dessus de la plaine centrale; parmi les nombreux chenaux qui l'incisent, les plus importants découpent les rebords nord et sud de la baie de Quiberon (chenal de sortie du Morbihan et passage de laTeignouse). Ces fonds durs sont, tantôt plats ou bosselés et voilés sous d'importantes masses de sables mobiles, tantôt hérissés de crêtes aiguës. Mais ils sont le plus fréquemment couverts de cailloutis abondants et d'aspect varié. Tandis que les dragages de la bordure septentrionale n'ont fourni que des débris anguleux et d'origine locale (nappes de *head*), les fonds entre l'île Dumet et la baie de Piriac sont formés d'une grande accumulation de galets arrondis et de graviers à patine ferrugineuse voilant une topographie contrastée. Sur le seuil Quiberon-Houat-Hoedic, les cailloutis, dont la nature pétrographique et l'émoussé sont plus variés, sont fossilisés par d'importantes masses calcarénitiques apportées par les courants de flot franchissant les passes. Ces sables constituent à l'entrée sud-occidentale du Mor Bras d'importantes accumulations dunaires identiques à celles précédemment décrites dans la Manche et l'Iroise ([1]); mais, à cause de la relative faiblesse des courants de marée, leur topographie est sensiblement plus simple, moins différenciée : banc de Quiberon à crête unique construit à la sortie du chenal de la Teignouse, mégarides dissymétriques situées au Nord d'Houat et tournant leur front lobé vers le Nord.

Au pied de cet étage infra-littoral formant la ceinture de matériaux détritiques, s'étend une vaste plaine axiale qui s'approfondit vers la seule sortie importante du Mor Bras, entre le phare des Cardinaux et le plateau

du Four. Elle est le domaine de décantation des produits les plus fins apportés par les divers cours d'eau affluents (Morbihan, rivière d'Auray et surtout Vilaine); il en résulte la formation d'une *Vasière* dont l'étude granulométrique et minéralogique révèle une répartition en secteurs individualisés.

A l'Est s'étend largement depuis la sortie de la Vilaine la vasière proprement dite, c'est-à-dire où le pourcentage de pélite est supérieur à 90 %. Elle cède peu à peu la place vers le Sud à la gravelle ensablée s'étendant dans le Sud-Est d'Hoedic : sa seule issue importante est le chenal passant entre le banc du Four et la pointe du Croisic et menant vers le chenal du Nord de Saint-Nazaire. Les autres domaines pélitiques ne forment que des sillons isolés : ce sont à l'Est les deux « passes » situées de part et d'autre du delta de la Vilaine (dites de la Grande Accroche et de la Varlingue) et à l'Ouest la vasière alimentée par les apports du Morbihan. La teneur en minéraux argileux (mélange de kaolinite et d'illite) est en général assez forte et varie entre 22 et 33 %. La richesse de la vie benthique explique les forts pourcentages de carbone organique, qui sont de 2 à 3 % pour la vasière de la Vilaine et de plus de 4 % pour les épandages pélitiques à l'issue du golfe du Morbihan.

Sur les marges de ces vasières s'étend une frange d'envasement progressif, nappant peu à peu les apports sableux qui s'accumulent sur les bordures extrêmes du Mor Bras. Les taux de pélite y varient entre 70 et 10%. A l'Est, les sables fins et les sablons quartzeux et micacés forment devant la Vilaine un delta sous-marin à la forme caractéristique, et sont imprégnés en surface par une couche de vase d'épaisseur variable; le taux de carbonate de calcium est très bas et dépasse rarement 10 %. A l'Ouest, dans la baie de Quiberon les fonds sont formés par les sables biogènes (deux tiers des échantillons analysés renferment plus de 40 % de carbonate), cimentés par cet humus organique; le taux de carbone organique ne représente plus que 1 % de l'échantillon total.

La zonation concentrique des sédiments dont le grain moyen diminue à mesure qu'on se rapproche du centre de la cuvette influence fortement la géographie de la vie benthique. Les fonds durs sont occupés par les biocœnoses coralligènes et à Lamellibranches déjà décrites dans la Manche occidentale en des conditions hydrodynamiques identiques (²). Les communautés animales de la cuvette centrale semblent se répartir selon la granulométrie des vases. Des recherches sont actuellement en cours pour préciser ces divers rapports écologiques.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(¹) G. Boillot, *Cahiers de Biologie marine* (Roscoff), 1, 1961, p. 3-23; F. Hinschberger et A. Guilcher, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4065.

(²) L. Cabioch, *Cahiers de Biologie marine*, 2, 1961, p. 1-40.

(*Institut de Géographie de l'Université de Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Dioscoréacées. Développement de l'embryon chez le* Tamus communis *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

Les destinées des deux blastomères du proembryon bicellulaire du *Tamus communis* seraient analogues à celles qu'on observe chez les Liliales, ce qui confirmerait les rapports entre cet ordre et celui des Dioscoréales. Cependant, la très grande irrégularité du développement, qui se traduit en particulier par la coexistence de tétrades en $A_1$ et $A_2$, conduit à accorder à cette espèce des caractères archaïques, et la font entrer dans la catégorie des *Types irréguliers*.

L'embryon adulte du *Tamus communis* L. a été observé pour la première fois, en 1835, par H.-J. Dutrochet, qui y décrivait deux cotylédons [1]. Dès 1878, H. Solms-Laubach [2], puis P. M. Smith, en 1916 [3], montraient que le cotylédon est bien unique et terminal. Ces auteurs donnaient également plusieurs stades intéressant le développement de l'embryon, mais ne pouvaient suivre la suite des segmentations. Quelques autres espèces de la famille des Dioscoréacées, *Dioscorea oppositifolia* [4], *D. pyrenaica* [2], *Tacca montana* [2] ont fait l'objet d'observations fragmentaires ou faussement interprétées comme a tenu à le faire remarquer P. Crété en 1953 [5]. Finalement, on peut dire que des données embryogéniques d'ensemble faisaient défaut sur cette famille; c'est la raison pour laquelle nous avons étudié la marche du développement embryonnaire chez le *T. communis*, espèce la plus courante en France.

La croissance de l'embryon est lente, s'étalant sur les mois chauds, de fin mai à fin août, et nécessite des récoltes nombreuses. La première paroi de segmentation de l'oosphère (*fig.* 1), après fécondation, est transversale : elle isole une cellule apicale *ca* tournée vers le centre du sac embryonnaire, et une cellule *cb* fixée à l'extrémité micropylaire (*fig.* 2). Ces deux cellules se partagent, la première par une cloison verticale, la seconde par une cloison qui peut être horizontale (*fig.* 3), oblique (*fig.* 4) ou verticale (*fig.* 5). Il s'ensuit la formation de tétrades dites en $A_1$ (*fig.* 5) et $A_2$ (*fig.* 3) avec tous les intermédiaires possibles entre ces deux types.

Les deux cellules supérieures de la tétrade, dans les deux cas, engendrent quatre quadrants (*fig.* 7), circumaxiaux (*fig.* 9, 10, 11). Parfois la formation de ceux-ci est irrégulière, les deux éléments supérieurs de la tétrade, par cloisons verticales normales l'une à l'autre, donnant naissance à quatre quadrants dont deux apparaissent (*fig.* 8, *à gauche*), l'un extérieur, l'autre adjacent à l'axe.

La construction des octants se fait classiquement par division horizontale de chacun des quadrants (*fig.* 12, 13, *à gauche* et 14, *à droite*) : il se forme ainsi deux étages superposés d'octants (*fig.* 15) dont les limites cependant ne sont jamais très marquées (*fig.* 16, 17) et vont s'estompant au cours de l'embryogenèse; aussi désignons-nous l'ensemble des cellules

issues des octants par la lettre *q*. Ces cellules se divisent rapidement sans ordre précis (*fig.* 18 à 20) par des cloisonnements diversement orientés, horizontaux, verticaux et obliques : il en résulte un massif cellulaire ovoïde (*fig.* 21), puis sphérique (*fig.* 22) qui fournit la partie cotylée de l'embryon et dans lequel aucune différenciation particulière ne peut être distinguée (un mois environ s'est alors écoulé depuis la fécondation).

Les deux éléments inférieurs de la tétrade, juxtaposés dans le cas d'une

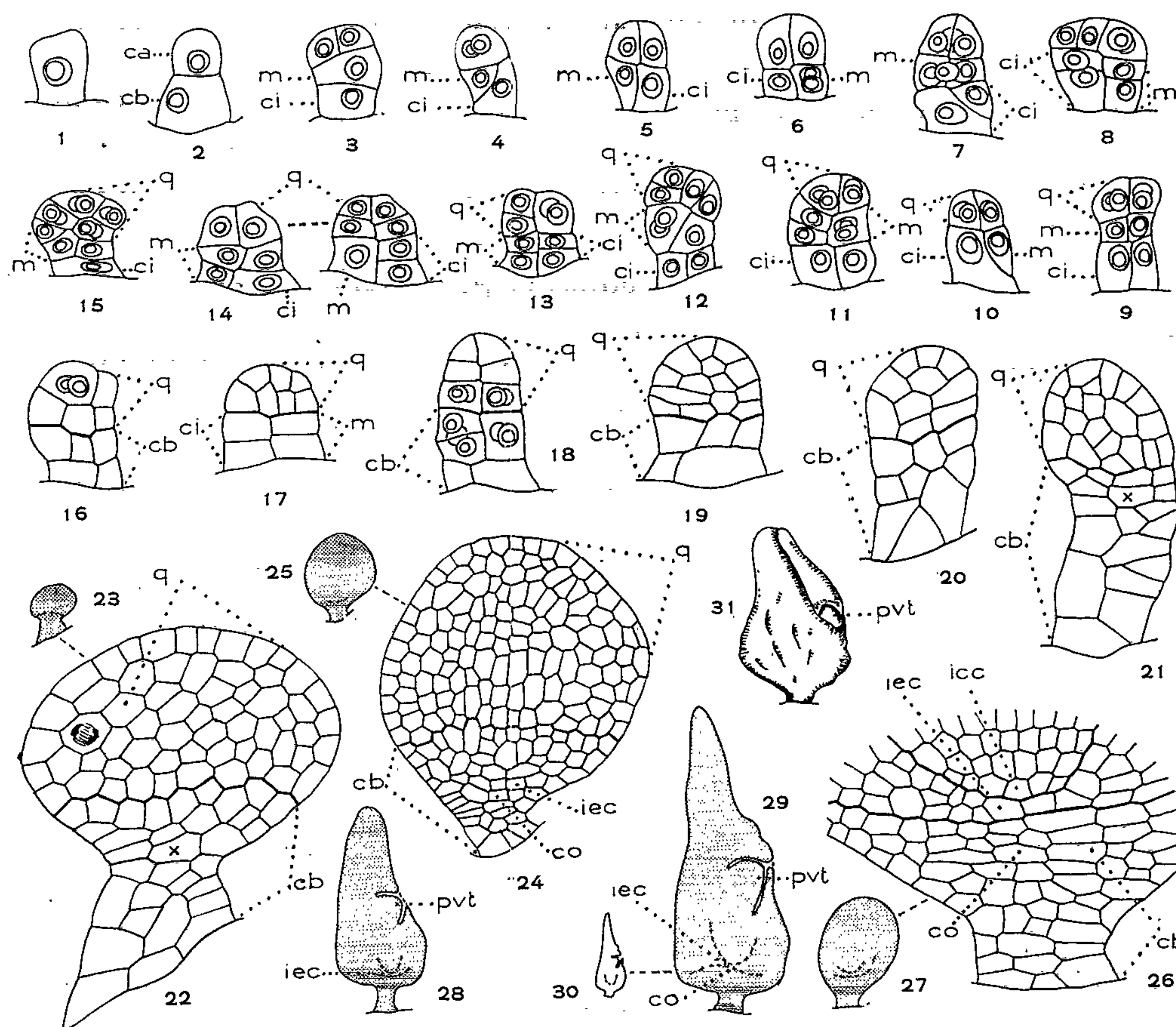


Fig. 1 à 31. — Les principaux stades du développement de l'embryon. — *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire ou blastomères qui en proviennent; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *pvt*, cône végétatif de la tige; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *icc*, initiales du cylindre central; *co*, coiffe. (G × 187 pour les figures 1 à 22 et 26; 97 pour 24; 29 pour 23, 25, 27, 28 et 29; 4,5 pour 30 et 31.)

tétrade en $A_1$, se divisent sans qu'il y ait séparation d'étages : il se forme des secteurs aux dépens desquels il est difficile de déterminer exactement l'origine des blastomères; au contraire, lorsque la tétrade est en $A_2$, il y a individualisation de deux étages superposés.

Ces deux formes de tétrade conduisent à des embryons, soit trapus (ceux qui dérivent de la forme en $A_1$ : *fig.* 6, 8, 10, 13, 14, 17, 19), soit plus ou moins allongés (ceux qui sont issus d'une tétrade en $A_2$ : *fig.* 7, 9, 11,

12, 15, 16, 18). On peut ainsi analyser un certain temps le mode de segmentations des blastomères, mais assez rapidement toute interprétation devient hasardeuse, et, en fait, on ne peut distinguer dans l'embryon qu'une partie apicale, *q*, et qu'une partie basale, *cb* (*fig.* 18 et suiv.). Fréquemment, d'ailleurs, au début du développement tout au moins, ces deux parties prennent une coloration légèrement différente qui permet de mieux les discerner. Quoi qu'il en soit, la région supérieure de la partie basale du proembryon — celle qui est limitée inférieurement par le suspenseur et la zone (*x*) qui donnera les initiales de la stèle — se cloisonne activement; composée d'abord de deux assises cellulaires (*fig.* 21), puis de trois (*fig.* 22), elle en comporte bientôt un plus grand nombre. A ce moment les initiales de l'écorce du cylindre central apparaissent (*fig.* 24, correspondant à un embryon âgé d'environ un mois, puis *fig.* 25 et 26). Plus tardivement, le point végétatif de la tige se forme latéralement (*fig.* 28, représentant un embryon vieux de presque huit semaines et *fig.* 29, 30). Il est alors difficile d'affirmer avec certitude absolue que ce dernier prend naissance à partir des blastomères issus de *cb*, mais cela paraît le plus vraisemblable.

A la fin de l'été, l'embryon, dont la taille est assez grande pour permettre une observation facile à la loupe (*fig.* 31), est arrivé à maturité. On remarque que sa surface est marquée de nombreuses irrégularités, bosses ou sillons. Les schémas 23, 25, 27 (tirés respectivement des figures 22, 24 et 26), 28 et 29, ainsi que le profil 30 (tiré de la figure 29 et dessiné à la même échelle que la figure 31) permettent de se rendre compte des principaux stades de la croissance. Finalement, la part prise par la cellule apicale dans la construction de l'embryon se limiterait au cotylédon; le point végétatif de la tige, les initiales au sommet radiculaire et le suspenseur seraient engendrés par la cellule basale du proembryon bicellulaire. Le *T. communis* entrerait ainsi dans le même mégarchétype I que l'ensemble des Liliales déjà étudiées [6], ce qui confirmerait la position des Dioscoréales au voisinage de celles-ci.

De plus, cette espèce fait nettement partie de la quatrième catégorie des types embryonomiques, c'est-à-dire celle des *Types irréguliers* [7]. D'une part, passé le stade octocellulaire ou peu après, les parois se disposent très souvent obliquement selon des directions qui, dans l'espace, ne peuvent être exactement déterminées, et les blastomères, imbriqués en tous sens, ne peuvent être dénombrés. Tout au plus peut-on analyser — et avec une certaine approximation — ceux qui proviennent de la cellule apicale et ceux qui tirent origine de la cellule basale. D'autre part, les premiers stades du développement embryonnaire ont bien lieu selon des règles réelles, mais variables avec les individus considérés. C'est ainsi que deux sortes principales d'embryons peuvent être observées : ceux qui ont une tétrade en $A_1$ et conduisent à des proembryons de forme ramassée et ceux qui possèdent une tétrade en $A_2$ et donnent naissance à des formes proembryonnaires allongées. C'est là un fait peu fréquent mais non excep-

tionnel. Les genres *Adoxa, Tilia, Symphytum, Valerianella*, etc., par exemple, possèdent de pareilles singularités et se rattachent à la catégorie des *Types irréguliers* dérivés de la tétrade, comme l'a déjà établi R. Souèges ([7]).

De toute façon, la présence fréquente, au stade à quatre cellules, d'un cloisonnement vertical en *cb*, est une particularité reconnue primitive par les embryogénistes ([8]). Ainsi le *T. communis* apparaît-il comme une espèce présentant des caractères d'ancienneté. Telle est bien d'ailleurs l'opinion d'auteurs récents comme L. Emberger qui, s'appuyant sur divers critères anatomiques, reconnaît aux Dioscoréacées de nombreux traits d'archaïsme ([9]).

(*) Séance du 25 mars 1963.
([1]) *Nouv. Ann. Mus. Hist. nat.*, 4, 1835, p. 169.
([2]) *Bot. Z.*, 36, 1878, p. 65-74 et 81-93.
([3]) *Bull. Torrey Bot. Club*, 43, 1916, p. 545-558.
([4]) A. NAGARAJA RAO, *Phytomorphology*, 3, 1953, p. 121-126.
([5]) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 100, 1953, p. 306-307.
([6]) J. L. GUIGNARD, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2, 1961, p. 558.
([7]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3167.
([8]) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1538.
([9]) *Traité de Botanique*, Masson, Paris, 1960, p. 1166.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Substances de croissance et dormance des bourgeons du Lilas.* Note (*) de Mme **Suzanne Lavarenne-Allary** et Mlle **Christiane Chabredier**, présentée par M. Raoul Combes.

Placés dans des conditions favorables, les bourgeons du Lilas se développent spontanément en automne et en hiver. Ce manque de dormance endonome est mis en relation avec la présence continuelle d'un stimulateur acide et l'absence d'inhibiteur β. Aucune apparition de gibbérelline n'a pu être mise en évidence.

En automne et en hiver les bourgeons des végétaux ligneux sont dormants. Cependant, l'intensité et peut-être la nature de cette dormance varient beaucoup d'une espèce à l'autre.

Sur des rameaux isolés de Hêtre, de Frêne, de Châtaignier ou de Chêne, mis dans des conditions favorables à la croissance, aucun bourgeon n'évolue à moins que le froid hivernal ou un traitement chimique ait restauré les conditions nécessaires au développement. On parle d'une dormance endonome (1) qui, dans la nature, dure en général de septembre à février. Une dormance aitionome [(1), (2)] lui succède, puisqu'en mars, seules les conditions de milieu (températures trop basses) empêchent le débourrement.

Dès octobre, au contraire, les bourgeons des rameaux isolés de Lilas, de Troëne ou de Sureau se développent spontanément, qu'ils soient placés en serre ou au laboratoire. Ils seraient donc déjà en état de dormance aitionome, la dormance endonome n'existant jamais ou disparaissant en septembre. En réalité, si l'on précise le temps de latence qui, depuis la mise en conditions favorables, précède l'éclosion des ébauches et si l'on mesure la vitesse de croissance de ces ébauches (jeunes feuilles, tiges) on observe au cours de la saison une diminution du premier et une accélération de la seconde. Une inertie partielle existe donc et disparaît progressivement. Mais il est difficile de préciser si elle est de même nature que celle qui nécessite un traitement par l'éthylène chlorhydrine ou le froid hivernal. En effet, sur le Chêne ou le Frêne une évolution très comparable se produit de février à avril.

Quoi qu'il en soit, si l'on admet que le passage d'un état de dormance à l'autre se caractérise par une modification des substances de croissance [disparition d'inhibiteurs et apparition de stimulateurs (3)], *un bourgeon de Lilas en octobre devrait donc, de ce point de vue, être comparable à un bourgeon de Chêne en février.*

C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons dosé les stimulateurs (test mésocotyle de Nitsch) et les inhibiteurs (test coléoptile de Blé) d'octobre à mai, après extraction à l'éther et séparation par chromatographie sur papier selon des techniques décrites dans de précédentes publications (4).

1. ÉTUDE DES INHIBITEURS. — *a*. En automne les tissus des bourgeons qui, dans la nature, gonflent, sont *très pauvres en inhibiteur* (*fig.* 1 *a*). En janvier, février, aucune différence n'est observable; il y a une très faible inhibition à certains $R_f$, mais à aucun moment elle n'est comparable à celle observée aux mêmes dates sur le Chêne et le Hêtre.

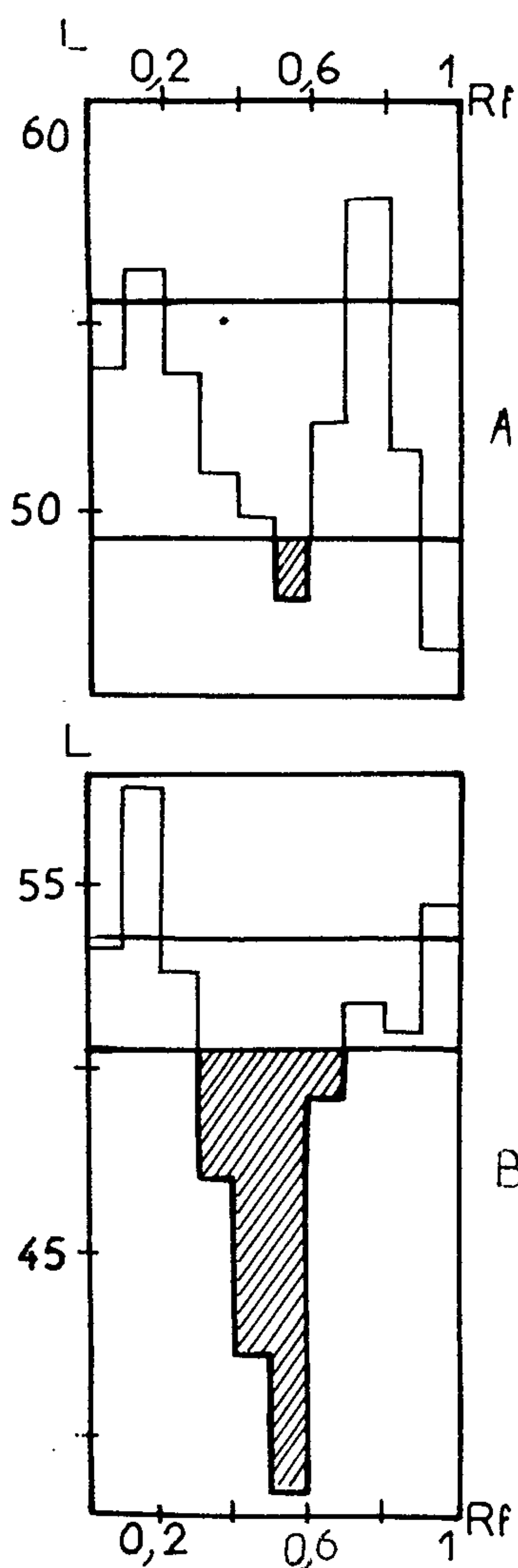



Fig. 1.

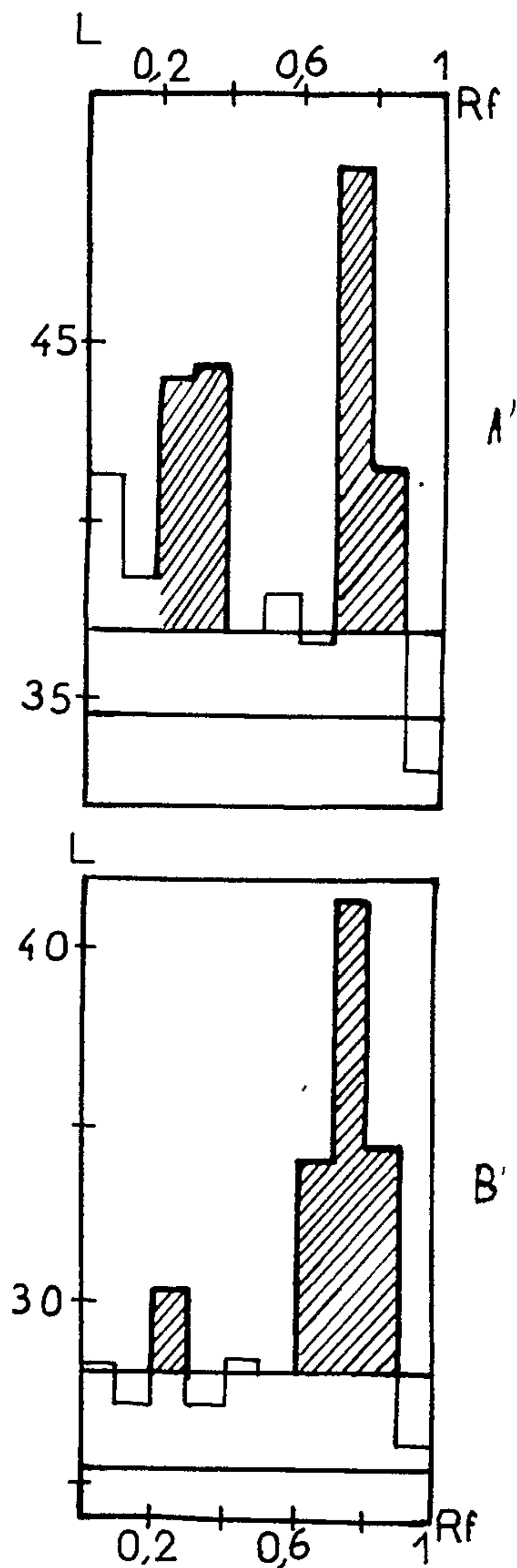



Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Substances de croissance des bourgeons de Lilas, après extraction à l'éther, chromatographie sur papier et dosage à l'aide de coléoptiles de Blé (*fig.* 1) et du test mésocotyle (*fig.* 2)

En abscisse : Valeur du $R_f$.

En ordonnée : Longueur des segments exprimée en pour-cent par rapport aux témoins.

*b*. Une comparaison entre bourgeons prélevés dans la nature et bourgeons gonflés au laboratoire ne montre aucune différence nette.

c. Un changement brutal apparaît en avril-mai lorsque les jeunes feuilles s'épanouissent. Qu'elles soient jeunes, adultes ou âgées, elles contiennent en abondance des inhibiteurs (*fig.* 1 *b*). Un fractionnement à l'hexane montre qu'ils sont neutres comme l'ont déjà prouvé von Guttenberg et Leike par des méthodes toutes différentes ([5]).

2. ÉTUDE DES STIMULATEURS. — *a. D'octobre à février dans les ébauches prélevées dans la nature, on met régulièrement en évidence deux stimulateurs acides* ($R_f$ 0,5 et 0,8 dans le mélange isopropanol-eau : 80-20) (*fig.* 2 *a'*). L'entrée en croissance rapide, en laboratoire et au printemps, dans les conditions naturelles n'amène l'apparition d'aucune substance nouvelle. Les jeunes feuilles auront aussi les mêmes caractéristiques, mais sur les feuilles âgées la substance de $R_f$ élevé devient nettement dominante (*fig.* 2 *b'*).

*b*. Des dosages faits au test *Agrostemma*, sensible aux seules auxines ([6]) révèlent clairement le stimulateur de $R_f$ 0,5 qui ne peut donc être une gibbérelline. Nous n'avons d'ailleurs jamais observé l'apparition d'une substance de ce type malgré la sensibilité du test mésocotyle.

*c*. Les deux stimulateurs sont acides et n'ont pas été identifiés : si le premier ($R_f$ 0,5) se comporte comme l'acide β-indole-acétique, la nature du second est totalement inconnue. Ils correspondent en tout point à ceux mis en évidence sur d'autres végétaux ligneux (Frêne, Hêtre, Chêne) ([3]).

*Ces résultats établissent donc un bon parallélisme entre l'absence de dormance endonome des bourgeons du Lilas et leurs substances de croissance.* Durant tout l'hiver, la présence des stimulateurs de $R_f$ 0,5 et l'absence d'inhibiteurs acides rend possible la croissance dès que le milieu est favorable. Il est impossible de décider si, comme pour le Chêne, le rôle du premier est plus important que celui des seconds. La portée de cette conclusion sera accrue par l'étude comparée d'autres espèces ligneuses apparemment dépourvues de dormance endonome.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) R. M. SAMISH, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 5, 1954, p. 183-204.
([2]) A. VEGIS, *Encycl. of Pl. Physiol.*, 16, 1961, p. 168-298.
([3]) S. ALLARY, *Bull. Soc. Physiol. vég.*, 7, n° 2, juin 1961.
([4]) S. ALLARY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1557.
([5]) H. VON GUTTENBERG et H. LEIKE, *Planta*, 52, 1958, p. 96.
([6]) P. BARNOLA, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1962.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur les facteurs de la rhizogenèse de boutures de plantules étiolées de Tomate* (Lycopersicum esculentum *Miller*). Note (*) de M. **Albert Guillot**, présentée par M. Raoul Combes.

Les variations individuelles de l'activité rhizogène des boutures de plantules de Tomate sont indépendantes de celles des caractères biométriques relatifs à la croissance, mais par contre sont liées à celles du poids initial de matière fraîche des boutures.

Les facteurs de la rhizogenèse sont assez mal connus malgré l'abondance des travaux relatifs à ce sujet. On sait qu'interviennent, outre les conditions générales de nutrition, l'auxine [Went, 1939 (1); Galston, 1948 (2)] et certains facteurs inconnus stimulateurs [facteur X de Libbert, 1956 (3); rhizocaline de Bouillenne, 1947 (4)] ou inhibiteurs [Howell, 1954 (5); Libbert 1956 (6);, Torrey, 1959 (7); Guillot, 1960 (8)].

Nous avons tenté d'obtenir quelques indications supplémentaires grâce à une méthode de recherche jusqu'ici inutilisée dans ce domaine : l'étude des corrélations (au sens statistique du terme) entre activité rhizogène et certains caractères biométriques des individus d'une même population.

*Techniques.* — Un échantillon de 100 plantules étiolées de Tomate, *cultivar* « Marmande », a été obtenu par germination de graines placées à 26°C et à l'obscurité. La radicule et l'hypocotyle de chaque plantule ont été mesurés après huit jours de germination, puis l'hypocotyle a été sectionné à 35 mm du « crochet ». Chaque bouture ainsi réalisée a été pesée, puis mise en culture dans l'eau distillée, à 26°C et à l'obscurité pendant cinq jours.

Chaque bouture a été alors à nouveau pesée et mesurée, ce qui a permis de calculer l'accroissement en poids de matière fraîche de la bouture et l'accroissement en longueur de l'hypocotyle. Après fixation par le picroformol de Bouin, les boutures ont été éclaircies par l'alcool à 60°C et les ébauches de racines contenues dans chaque hypocotyle dénombrées.

Les données numériques ainsi rassemblées ont permis d'estimer les rapports de corrélation $\eta^2$ entre le nombre de racines et chacun des cinq autres caractères biométriques envisagés (longueurs de la radicule et de l'hypocotyle de la plantule sur laquelle est prélevée la bouture; poids initial de matière fraîche de la bouture; accroissement en poids de matière fraîche de la bouture et accroissement en longueur de l'hypocotyle de celle-ci). La signification de ces rapports a été ensuite déterminée par référence à la valeur de $\eta^2$ au niveau de probabilité 0,01.

*Relations entre activité rhizogène et croissance des boutures.* — Au cours de la culture, les hypocotyles forment des racines et manifestent simulta-

nément une croissance active. On pourrait donc s'attendre à ce que les variations individuelles des caractères biométriques relatifs à ces deux phénomènes soient liées.

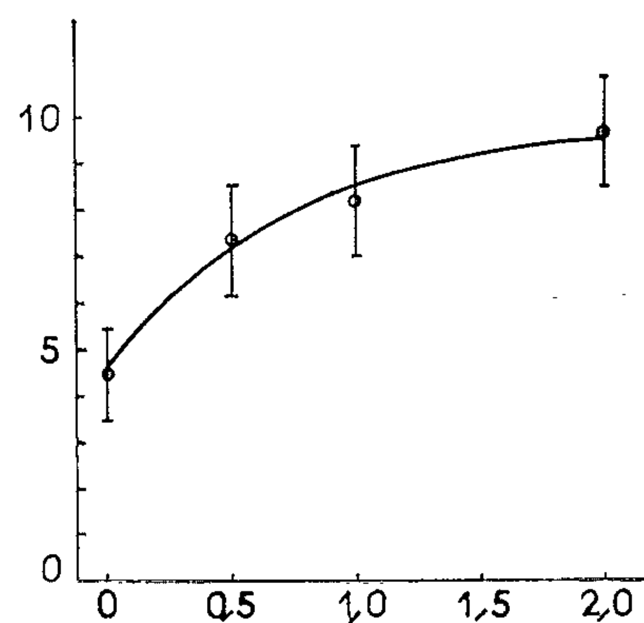
Les résultats rapportés dans le tableau I montrent qu'il n'en est rien, quel que soit le mode d'expression de la croissance (accroissement du poids de matière fraîche des boutures ou accroissement de la longueur des hypocotyles de celles-ci). Ceci permet de conclure que certains facteurs de la croissance et de la rhisogenèse sont nettement différents.

TABLEAU I.

*Corrélations entre certains caractères biométriques des plantules de Tomate et de leurs boutures et l'activité rhizogène de ces dernières.*

| Nature du caractère envisagé. | Valeur de $\eta^2$. |
|---|---|
| Accroissement du poids de matière fraîche des boutures........ | 0,042 |
| Accroissement en longueur de l'hypocotyle des boutures........ | 0,068 |
| Longueur de la radicule des plantules........................ | 0,039 |
| Longueur de l'hypocotyle des plantules ...................... | 0,070 |
| Poids initial de matière fraîche des boutures.................. | 0,260 (*) |

(*) Corrélation hautement significative.




Variations du nombre moyen de racines formées par bouture
en fonction de la masse de tissus cotylédonaires.
En abscisse : masse de tissus cotylédonaires; 1 unité = masse de 1 cotylédon.
En ordonnées : nombre moyen de racines par bouture.
Les barres verticales représentent l'intervalle de confiance de la moyenne au niveau de probabilité 0,05.

*Relations entre activité rhizogène et état de développement de la plantule au moment du bouturage.* — Les plantules bouturées ont le même âge chronologique, mais, en fait, ne présentent pas le même développement, ce qui se manifeste en particulier par des différences de longueurs des hypocotyles et des radicules. Ces différences d' « âge physiologique » pourraient être à l'origine des variations individuelles de l'activité rhizogène des boutures.

L'étude des corrélations entre les caractères biométriques retenus et l'activité rhizogène (*voir* tableau I) montre que cette dernière semble indépendante de l'état de développement auquel sont parvenues les plantules bouturées.

*Relations entre activité rhizogène et poids initial de matière fraîche des boutures.* — Puisqu'il n'y a pas de corrélation entre l'activité rhizogène et les caractères biométriques relatifs à la croissance, peut-être les variations individuelles de l'activité rhizogène sont-elles liées aux variations de masse des tissus de la bouture d'un individu à l'autre.

Les résultats mentionnés dans le tableau I montrent qu'il existe en effet une corrélation hautement significative entre activité rhizogène et poids initial de matière fraîche des boutures : les hypocotyles contiennent en effet, en moyenne, d'autant plus d'ébauches de racines, qu'ils appartiennent à des boutures de poids plus élevé.

Or l'importance du rôle des cotylédons dans la formation des racines est bien connue grâce aux travaux de nombreux auteurs, parmi lesquels nous citerons Bouillenne et Went (1933) ([9]), Noël (1951) ([10]), Torrey (1952 ([11]), Champagnat et Théallier (1954) ([12]). La corrélation qui vient d'être mise en évidence est donc, selon toute vraisemblance, due aux variations individuelles du poids des cotylédons. L'ablation totale ou partielle des cotylédons doit donc réduire la formation des racines avec une intensité d'autant plus grande que la portion excisée est plus importante. La vérification de ce point fait l'objet du paragraphe suivant.

*Relations entre activité rhizogène et cotylédons.* — 120 boutures ont été réparties en quatre séries traitées comme suit :

1. Cotylédons laissés intacts;
2. Ablation de la moitié apicale des deux cotylédons;
3. Ablation d'un cotylédon et de la moitié du deuxième;
4. Ablation complète des cotylédons.

Les résultats qui sont exprimés par la courbe de la figure montrent que l'activité rhizogène est affectée par l'ablation des cotylédons, mais qu'il n'y a pas proportionnalité entre l'activité rhizogène et la masse des tissus cotylédonaires non excisés. La formation des racines, en fait, n'est pratiquement pas affectée par la suppression de la moitié des cotylédons.

Puisqu'une variation du simple au double de la masse de tissus cotylédonaires reste pratiquement sans effet notable sur l'activité rhizogène, on peut se demander dans quelle mesure les variations individuelles de cette activité sont exclusivement dues à celles du poids des cotylédons.

C'est pourquoi il a paru intéressant de vérifier quelle était la part des cotylédons dans les variations individuelles du poids initial de matière fraîche des boutures. 50 boutures ont donc été pesées avant et après ablation des cotylédons, dont le poids a été calculé par différence. Le poids de deux cotylédons d'une bouture est, pour l'échantillon examiné, de 2,6 $\pm$ 0,5 mg (moyenne et écart-type), tandis que le poids d'un hypocotyle est de

$14,2 \pm 1,3$ mg. L'amplitude des variations du poids des hypocotyles (10,50 à 18,25 mg) est très supérieure au poids du cotylédon le plus gros (1,95 mg), ce qui tend à confirmer la remarque précédente.

Comme les boutures sont préparées de telle façon que leurs hypocotyles soient tous de la même longueur, il est vraisemblable que les variations individuelles du poids des boutures et celles de l'activité rhizogène sont liées principalement à celles du diamètre des hypocotyles. Dans une publication ultérieure, nous tenterons de vérifier ce point et de préciser le rôle des hypocotyles dans la rhizogenèse.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) F. W. Went, *Amer. J. Bot.*, 26, 1939, p. 24.
(2) A. W. Galston, *Amer. J. Bot.*, 35, 1948, p. 281.
(3) E. Libbert, *Flora*, 144, 1956, p. 121.
(4) R. Bouillenne et M. Bouillenne-Walrand, *Bull. Acad. Roy. Belgique*, Cl. des Sciences, 33, 1947, p. 870.
(5) R. W. Howell, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 100.
(6) E. Libbert, *Planta*, 48, 1956, p. 157.
(7) J. G. Torrey, *Physiol. Plantarum*, 12, 1959, p. 873.
(8) A. Guillot, *Bull. Soc. Fr. Physiologie végétale*, 6, 1960, p. 64.
(9) R. Bouillenne et F. W. Went, *Ann. Jardin bot. Buitenzorg*, 43, 1933, p. 25.
(10) R. Noël, *Arch. Inst. Bot. Univ. Liège*, 21, 1951, p. 164.
(11) J. G. Torrey, *Plant Physiol.*, 27, 1952, p. 591.
(12) P. Champagnat et A. Théallier, *C. R. 8e Cong. Intern. Bot.*, Section II, 1954, p. 121.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Absorption d'eau par le feuillage de* Coleus blumei *Benth.* « *Golden Bedder* » *avec humidification consécutive des sols.* Note (*) de M. **Aloys Duperrex**, présentée par M. Raoul Combes.

Les *Coleus*, au point de flétrissement, placés dans une ambiance très humide restent flétris, mais aspergés sur le feuillage avec de l'eau ils redeviennent turgescents et les sols dans lesquels ils se trouvent s'humidifient.

L'humidification du sol à la suite d'absorption d'eau par le feuillage est un phénomène admis par plusieurs auteurs dont Zamfirescu ([1]), Breazeale et ses collaborateurs [([2]), ([3]), ([4])], mais considéré comme incertain par d'autres, notamment Haines ([5]), Höhn ([6]), Wiersma et Veihmeyer ([7]).

Nous avons effectué des essais avec *Coleus blumei* « Golden Bedder », plante-test que nous utilisons pour nos mesures de l'eau des sols ([8]).

Ces *Coleus* sont empotés en flacons de plastique étanche dans des terres de structure très différente. Après trois semaines de culture à 19 ± 3°C, les plantes n'ont plus été arrosées; pendant 4-5 jours elles ont vécu avec l'eau en réserve dans la terre, puis elles ont manifesté le premier point de flétrissement. Dès que celui-ci fut bien marqué (à droite sur la figure) nous avons dosé l'eau des terres (nombres de la première colonne du tableau A).

Nous avons ensuite soigneusement bouché les flacons de culture; le couvercle fendu et troué pour le passage de la tige a été scellé avec une double bande de cellulose autocollante, tandis que l'orifice du passage de la tige a été colmaté avec de la cire à greffer plastique (Bärtschi's). Parallèlement, nous avons préparé des flacons témoins sans plantes, pleins des mêmes terres au point de flétrissement (au centre de la figure) et dont nous avons dosé l'eau (nombres de la première colonne du tableau B).

Ainsi fermés, les flacons avec et sans *Coleus* flétris sont placés dans une serre à 22 ± 1°C avec une humidité relative maintenue au-dessus de 95 %. Bien que l'air fut pratiquement saturé d'eau, les *Coleus* sont restés dans le même état morphologique; Après 5 jours, les plantes étaient encore flétries, elles n'avaient repris aucune turgescence.

Ensuite, les *Coleus*, toujours flétris, sont aspergés quatre fois par jour avec un atomiseur pour que le feuillage soit mouillé sur toutes ses faces.

Après 24 h, on notait un léger début de turgescence et entre 48 et 72 h les plantes étaient aussi fraîches que si elles avaient été arrosées (à gauche sur la figure).

Les flacons, avec et sans *Coleus*, ont été ouverts 12 jours plus tard pour le dosage de l'eau. Voici les moyennes de chaque série, calculées en pour-cent d'eau par rapport à la terre séchée à 105°.

| Terres. | Avant les aspersions. | Après les aspersions. |
|---|---|---|
| A. *Eau dans les terres avec* Coleus. | | |
| Limon | 1,05 | 5,52 |
| Terre franche | 9,69 | 30,34 |
| Terreau de 1 an | 28,29 | 45,63 |
| Mélange standard | 51,84 | 84,99 |
| Tourbe de Hollande | 94,79 | 117,62 |
| B. *Eau dans les terres sans* Coleus. | | |
| Limon | 1,41 | 1,35 |
| Terre franche | 10,13 | 8,36 |
| Terreau de 1 an | 30,42 | 30,32 |
| Mélange standard | 51,58 | 42,36 |
| Tourbe de Hollande | 67,90 | 65,27 |



*A gauche* : *Coleus blumei* « Golden Bedder » turgescent après aspersion d'eau sur le feuillage; *Au centre* : Flacon témoin sans plante; *A droite* : *Coleus blumei* « Golden Bedder » au point de flétrissement accusé avant les aspersions d'eau.

Il résulte de ces faits que les *Coleus* flétris sont incapables de profiter de l'humidité atmosphérique, mais ils absorbent l'eau déposée sur leurs feuilles, et leurs racines abandonnent de l'eau aux terres par transpiration ou exsudation. Dans les flacons sans *Coleus* placés en même temps dans les mêmes conditions, les terres ont, au contraire, perdu une faible quantité d'eau par suite d'une légère condensation sous le couvercle du vase.

A la fin de l'essai, lorsque les aspersions d'eau sont arrêtées, les *Coleus* se flétrissent temporairement. Cependant leurs feuilles redeviennent

turgescentes un à trois jours plus tard, les racines étant en contact avec de la terre humide dont la teneur en eau est bien au-dessus du point de flétrissement. Tout se passe donc comme si la circulation des solutions cellulaires changeait de direction, ce phénomène physiologique demandant un certain temps pour s'accomplir.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) N. Zamfirescu, *Ann. Agr.*, 5, 1931, p. 752.

(2) E. L. Breazeale, W. T. Mc George et J. F. Breazeale, *Plant Physiol.*, 25, 1950, p. 413.

(3) E. L. Breazeale, W. T. Mc George et J. F. Breazeale, *Soil Sc.*, 72, 1951, p. 239.

(4) E. L. Breazeale, W. T. Mc George, *Soil Sc.*, 75, 1953, p. 293.

(5) F. M. Haines, *J. Exp. Bot.*, 3, 1952, p. 95.

(6) K. Höhn, *Beitr. Biol. Pflanz.*, 30, 1954, p. 159.

(7) D. Wiersma et F. J. Veihmeyer, *Soil Sc.*, 78, 1954, p. 33.

(8) A. Duperrex, *Ann. Scientif. Univ. Besançon*, 2e série, 18, 1962, p. 67.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Besançon* et *Laboratoire de Chimie agricole de Châtelaine, Genève.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les formations vacuolaires épidermiques des pièces florales de* Diplotaxis erucoides *L. parasitées par* Cystopus candidus *(Pers.) Lév.* Note (*) de M. **Marcel Bosc**, présentée par M. Raoul Combes.

La fixation par le liquide de Regaud met en évidence, dans les épidermes des pièces florales de *Diplotaxis erucoides* L. parasitées par *Cystopus candidus* (Pers.) Lév., des formations vacuolaires denses qu'on ne trouve pas dans les fleurs non parasitées. Métabolisme inverse de celui déjà signalé au sujet du court noué de la Vigne.

Nous avons signalé ([1]) dans l'épiderme des feuilles de Vigne saines (variété Aramon) la présence de formations vacuolaires révélées par le liquide de Regaud. Dans le cas d'une infection par le court noué, les feuilles de même variété accusent une diminution du nombre et de la densité de ces mêmes vacuoles allant jusqu'à leur disparition complète.

Nous avons attribué à ces vacuoles épidermiques dont le contenu est de nature phénolique un rôle régulateur dans les phénomènes d'oxydoréduction dont elles seraient le témoin. Leur disparition serait en relation avec les perturbations métaboliques que nous avons signalées dans les ceps court noués : blocage des sucres au niveau des tiges et des feuilles ([2]), diminution du taux des phosphatases acides ([3]), de la cystéine, accroissement du taux de tryptophane ([4]), conséquence d'un affaiblissement des oxydations, consécutives à une infection qu'on s'accorde à reconnaître comme étant de nature virologique.

Afin de préciser le sens et la portée de ce résultat, il nous a paru intéressant de le confronter avec celui que donnerait un autre matériel particulièrement sensible à une infection connue. Nous avons pris le cas de *Diplotaxis erucoides* L. parasité par *Cystopus candidus* (Pers.) Lév. Les feuilles parasitées présentent un soulèvement épidermique provoqué par la multiplication des conidies. Mais lorsque le parasite atteint les pièces florales, on constate chez celles-ci un accroissement considérable de leur taille qui témoigne d'une hypertrophie et d'une hyperplasie cellulaire accompagnée parfois de dédifférenciation.

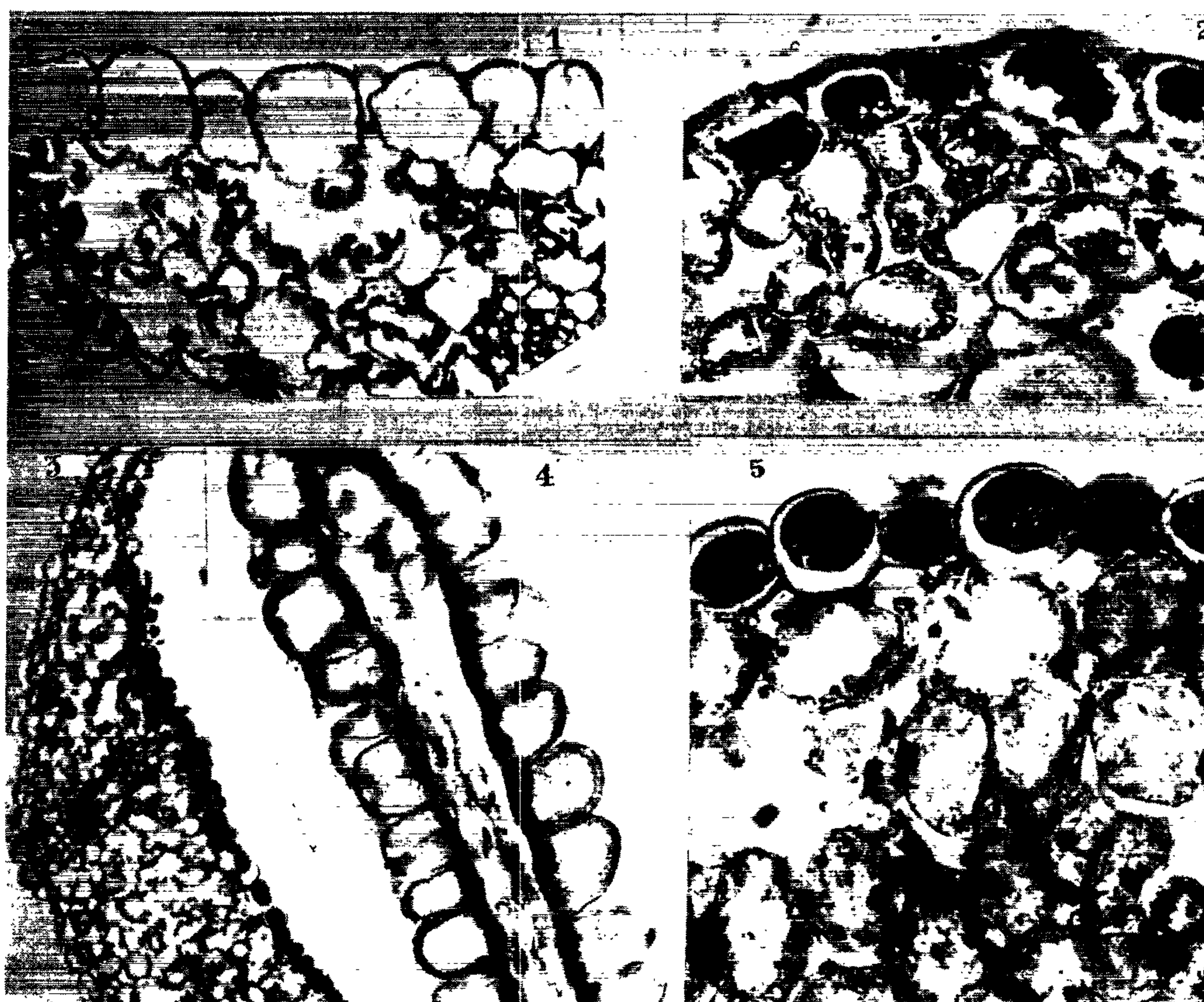
Les pièces florales saines et les mêmes pièces provenant de fleurs parasitées ont été fixées au liquide de Regaud et les coupes colorées à l'hématoxyline de Heidenhain.

Nous pouvons signaler les résultats suivants :

Les sépales, pétales, étamines et pistil des fleurs saines ne présentent pas de formations vacuolaires épidermiques. En revanche, chez ces mêmes pièces florales parasitées par *Cystopus candidus*, l'infection a provoqué l'apparition, dans l'épiderme, de formations vacuolaires de couleur jaune foncé ou brunes ayant l'aspect de granulations ou plus souvent la forme d'une ou plusieurs grosses vacuoles occupant la plus grande partie de

l'espace cellulaire. Les sépales et les pétales sont particulièrement sensibles à cette action. Les microphotographies ci-jointes sont démonstratives.

Il n'est pas douteux que ces formations vacuolaires sont ici, par leur présence, les témoins d'un métabolisme qui s'exprime dans le sens d'un accroissement des phénomènes d'oxydoréduction, en rapport avec le « caractère tumoral » que prennent les organes parasités. En effet, comme nous l'avons déjà indiqué ([1]), *Plasmopara viticola* (Berk et Curt) Berl.




Fixation : Liquides de Regaud. Coloration : Hématoxyline de Heidenhain.
Fig. 1. — Sépale de *Diplotaxis er.* sain : absence de formations vacuolaires épidermiques.
Fig. 2. — Sépale parasité par *Cystopus cand.* L'épiderme présente d'abondantes vacuoles à contenu dense.
Fig. 3. — Pétale de *Diplotaxis er.* en partie sain et en partie parasité par *Cystopus cand.*
Fig. 4. — Une partie de ce même pétale à un plus fort grossissement (partie saine).
Fig. 5. — Partie supérieure parasitée de ce même pétale à un plus fort grossissement (vacuoles épidermiques à contenu dense).

et de Toni (mildiou de la Vigne), Péronosporée comme le *Cystopus*, n'entraîne pas de modification vacuolaire épidermique pas plus d'ailleurs qu'une hyperplasie des cellules de la feuille parasitée.

D'autre part, ce comportement vacuolaire tel que nous l'avons constaté pour les fleurs de *Diplotaxis* s'oppose à celui déjà signalé dans l'infection par le court noué de la Vigne où l'on constate, au contraire, la disparition de ces vacuoles qui existent normalement dans l'épiderme sain où elles sont mises en évidence dans les mêmes conditions expérimentales.

Ainsi, le comportement de ces vacuoles épidermiques nous permet d'entrevoir le rôle qu'elles pourraient jouer dans les mécanismes oxydo-réducteurs en relation avec la nature de l'infection.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) M. Bosc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2816.

(2) M. Bosc et C. Bénézech, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1168.

(3) M. Bosc et G. Catayée, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 327.

(4) M. Bosc et J. Berlan, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2406.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

CYTOLOGIE. — *Garniture chromosomique chez les genres* Chætocarabus *Thoms. et* Chrysocarabus *Thoms.* (*Coléopt. Carab.*). Note (*) de MM. **Clément Puisségur** et **Georges Bouix**, présentée par M. Louis Fage.

Sept nouvelles espèces de Carabes sont étudiées. Leur nombre chromosomique (2 n ♂) varie de 27 à 29. Les hétérochromosomes sont suivant les cas de type XO ou XY.

Nos connaissances sur les chromosomes des *Carabidæ* sont encore très peu nombreuses et très fragmentaires. Les recherches de Karppinen [1], Smith [2] et de l'un d'entre nous [[3], [4]] portent à neuf seulement le nombre des espèces étudiées, appartenant au genre *Hadrocarabus* Thoms. et aux sous-genres *Carabus* L., *Archicarabus* Reit. et *Megodontus* Sol. Les difficultés de ces recherches sont pour la plus grande part responsables d'un nombre de travaux si restreint : petitesse et nombre important de chromosomes se conjuguent en effet avec un pourcentage très faible de métaphases franches et sans ambiguïté.

Chez les espèces déjà étudiées le nombre diploïde varie de 25 à 28, les hétérochromosomes étant de type XO chez trois espèces, de type XY chez six autres (Y punctiforme, X beaucoup plus grand).

Nos recherches personnelles, portant sur sept nouvelles espèces, ont donné les résultats suivants :

*Nombre de chromosomes :*

| | 2 n ♂. | n |
|---|---|---|
| *Chætocarabus intricatus* L. (Aveyron) | 28 | 13 + XY |
| *Chrysocarabus* (s. str.) *solieri* Dej. (Alpes-Maritimes) | 27 | 13 + X |
| *Chrysocarabus* (s. str.) *lineatus* Dej. (Asturies) | 28 | 13 + XY |
| » » *lineatus* subps. *lateralis* (Chevr. (Galice) | 28 | 13 + XY |
| *Chrysocarabus* (s. str.) *splendens* Oliv. (Aude) | 29 | 14 + X |
| » » *auronitens* subps. *festivus* Dej. (Montagne Noire) | 29 | 14 + X |
| *Chrysotribax hispanus* Fabr. (Cévennes) | 28 | 13 + XY |
| » *rutilans* Dej. (Pyrénées-Orientales) | 29 | 14 + X |

*Comparaison des garnitures chromosomiques des espèces étudiées.* — *Chætocarabus intricatus* se distingue des six autres espèces par la taille sensiblement plus grande de ses chromosomes, en particulier de ses deux plus grandes paires d'autosomes (*fig.* 2); il se caractérise aussi par l'attachement submétacentrique de sa plus grande paire et peut-être de sa seconde, alors que chez les autres espèces les plus gros autosomes sont métacentriques. La méiose confirme cette disproportion des tailles chromosomiques.

Par contre, aucun trait général ne sépare les *Chrysotribax* des *Chrysocarabus* s. str. C'est ainsi que *Chrysocarabus auronitens festivus* (*fig.* 1 *a*) et *Chrysotribax rutilans* présentent des chromosomes en courts bâtonnets, alors que chez *Chrysocarabus splendens* et *Chrysotribax hispanus* (*fig.* 3 *a*) ils sont plus massifs. Dans tous les cas, la méiose montre des tétrades autosomiques de formes et de tailles variées avec une faible proportion d'hétérocinétiques, en particulier chez *lineatus* et *lineatus lateralis*.




Fig. 1 *a*. — Métaphase spermatogoniale (*Chrysocarabus auronitens festivus*).
Fig. 1 *b*. — Première métaphase réductionnelle (id.).
Fig. 2. — Métaphase spermatogoniale (*Chætocarabus intricatus*).

En ce qui concerne les hétérochromosomes on remarque que chez les espèces de type XO, l'X est plus petit et plus globuleux que les autosomes, ce qui le rend bien repérable à la méiose (*fig.* 1 *b*); chez les espèces de type XY cette réduction porte, au contraire, sur l'Y, tandis que l'X devient le plus grand de tous les chromosomes. Dans ce dernier cas, X et Y forment à la méiose un bivalent caractéristique souvent en semelle (*fig.* 3 *b*).

*Relations entre les caractères chromosomiques et le comportement génétique.* — Les recherches génétiques de l'un d'entre nous [([5]) à ([8])] montrent que

les espèces de *Chrysocarabus* s. str. et *Chrysotribax* peuvent se croiser suivant diverses combinaisons interspécifiques et intersubgénériques indépendamment du nombre de leurs chromosomes. Toutefois *solieri* s'est montré rebelle à toute collaboration extra-spécifique sauf avec *festivus*. Si nos recherches en cours confirment pour *solieri* le nombre de 27 il sera tout naturel de mettre le cloisonnement génétique presque absolu de cette

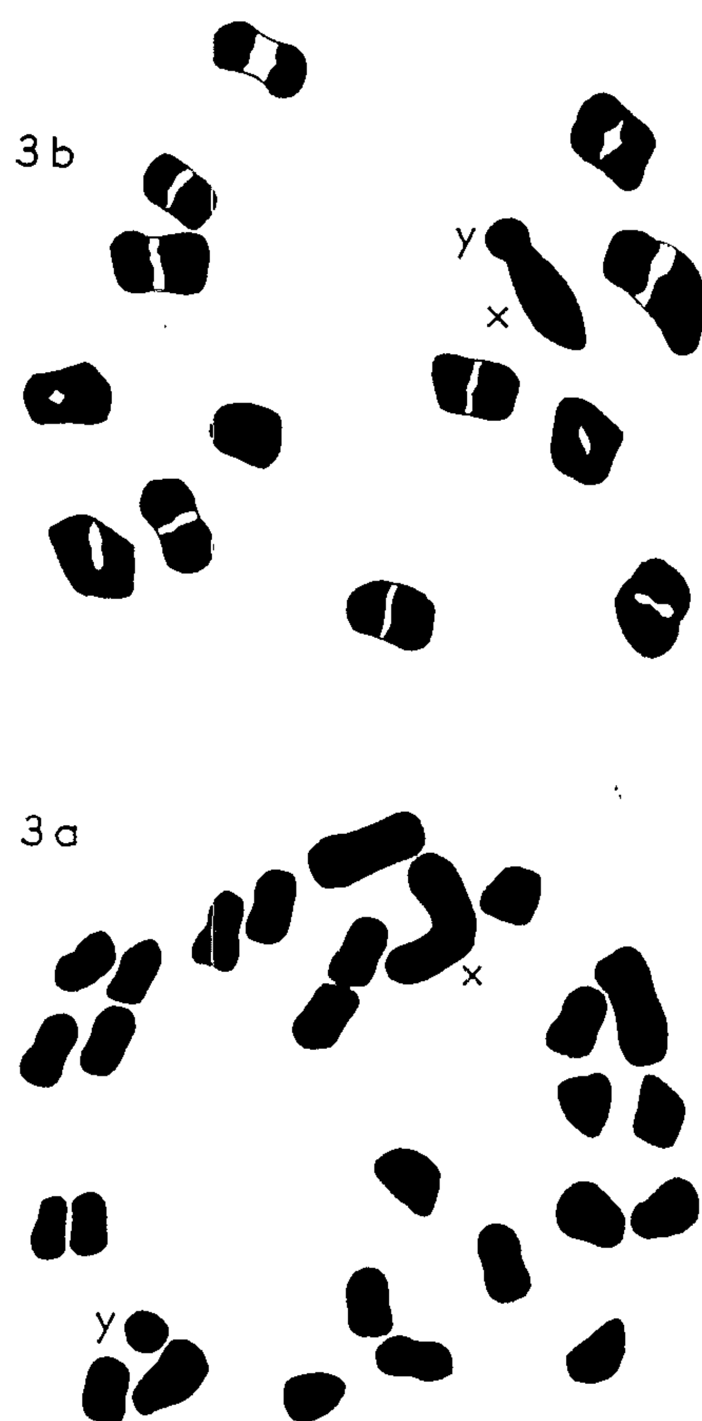



Fig. 3 *a*. — Métaphase spermatogoniale (*Chrysotribax hispanus*).
Fig. 3 *b*. — Première métaphase réductionnelle (id)..

espèce, déjà remarquable par sa position géographique marginale, sur le compte de sa singularité chromosomique. Quant à *intricatus* son interstérilité absolue avec toutes les autres espèces étudiées doit être mise en liaison avec un particularisme chromosomique structural et non numérique. Par ailleurs, l'accord parfait constaté entre l'identité des garnitures chromosomiques de *lineatus* et *lineatus lateralis* et l'interfertilité durable de ces deux formes (expérimentalement établie par l'un de nous, mais encore non publiée) incline à les réunir en une même espèce, contrairement à l'opinion de certains auteurs.

La poursuite de nos recherches permettra de contrôler et de préciser certains points encore douteux, mais des travaux soutenus seront encore indispensables pour pouvoir comprendre l'évolution cytogénétique de cette nombreuse famille.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) *Ann. Entom. Fenn.*, 22, 1956, p. 72-78.

(2) *Canad. J. Gen. Cytol.*, 2, 1960, p. 67-88.

(3) BOUIX, *Bull. Biol. Fr. Belg.* (sous presse).

(4) BOUIX, *Archiv. Biol.* (sous presse).

(5) PUISSÉGUR, *Vie et milieu*, 8, n° 2, 1957, p. 173-199.

(6) PUISSÉGUR, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, nos 2-3, 1959, p. 119-120.

(7) PUISSÉGUR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 152.

(8) PUISSÉGUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 938.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CYTOLOGIE. — *Considérations sur la structure et l'ultrastructure du nucléole de quelques Péridiniens libres.* Note (*) de MM. **André Hollande**, **Jean Cachon** et Mme **Monique Cachon-Enjumet** (1), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La structure fine du nucléole est loin d'être établie d'une façon définitive; si les données de la cytologie permettent d'affirmer (Heitz, 1931; Mac Clintok, 1934) que les nucléoles naissent en étroites relations avec les chromosomes, elles ne permettent pas encore de décider si c'est le chromonema ou un élément nucléolonématique qui est l'organisateur nucléolaire.

Au cours de travaux relatifs à la cytologie des Radiolaires, de *Leptodiscus* et de divers Péridiniens parasites, nous avons montré que, chez ces Protistes, existent des nucléoles de très grande taille présentant une structure filamenteuse des plus nettes [Hollande et Cachon-Enjumet (2), Cachon (3)]. Nous avons décrit l'origine, la structure et l'évolution de ces nucléoles complexes; en particulier, nous avons prouvé que les filaments correspondent toujours, non à un nucléolonéma, mais à des segments plusieurs fois contournés de chromonemata (réaction de Feulgen positive) et que ces derniers sont toujours enrobés d'un manchon achromatique, variable d'épaisseur et parfois osmiophile. De tels nucléoles complexes sont ainsi constitués d'un gros cordon pelotonné, aux anses plus ou moins jointives et baignant dans une substance fondamentale, d'aspect souvent granuleux. En outre, autour des cordons se voient fréquemment des grains ribonucléiques apparemment disposés selon des filaments enroulés en spirale. Depuis la publication de nos observations, nous avons étudié, à la fois en microscopie photonique et en microscopie électronique, l'appareil nucléolaire de divers Péridiniens libres, et surtout de *Peridinium depressum*. Les résultats obtenus nous permettent de confirmer et de préciser nos données antérieures, et de fournir une interprétation générale des structures nucléolaires décrites par nos devanciers.

Chez *Peridinium depressum* et de nombreux autres Péridiniens, les chromosomes sont faits d'un axe chromonématique, Feulgen-positif, central, qu'entoure un manchon achromatique relativement épais que nous identifions à la matrice. Plusieurs d'entre eux, au niveau de certains segments privilégiés, sont nucléologènes, et partant le noyau possède plusieurs nucléoles (de 4 à 6), sphériques ou ovoïdes. Nous les observons *in toto*, et sur coupes, les Protistes étant fixés à l'acide osmique, au Zenker ou au sublimé acétique, et colorés soit au Feulgen, soit au vert de méthyle-pyronine. Le milieu de montage est soit l'α-bromonaphtalène, soit le baume de Canada. Chaque nucléole (*fig.* 1 et 2) se montre fait d'un gros cordon achromatique, pelotonné et noyé dans une substance amorphe, pyroninophile, et renfermant un filament chromonématique qui est, selon les cas,

excentrique ou non, colorable ou non par le Feulgen. La position variable du chromonema dans sa matrice est vraisemblablement en rapport avec une spiralisation de l'organite. La matrice du chromosome nucléologène (*fig.* 3 à 6) semble faite (coupes de 1 μ) de lames longitudinales, recourbées, plus ou moins imbriquées, achromatiques et séparées les unes des autres par une substance de plus forte densité optique.

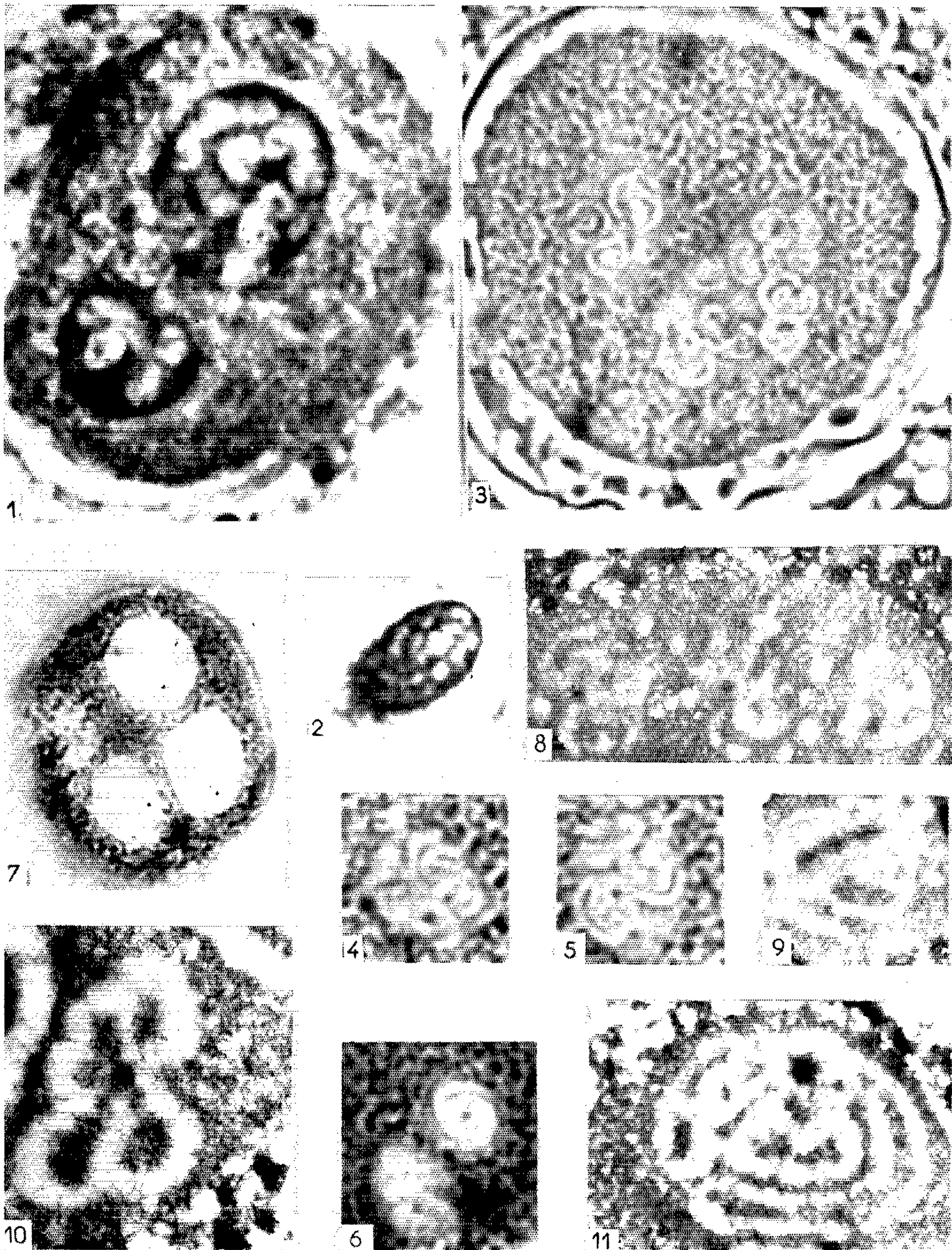
Nos observations en microscopie électronique confirment entièrement les données de la microscopie photonique et permettent d'identifier sans ambiguïté, en accord avec les présomptions de Porter ([1]), le « core » nucléolaire à des sections de cordons nucléologènes : matrice des chromosomes et matrice des cordons, chromonema intranucléolaire et axe des chromosomes offrent, en effet, respectivement la même densité. La structure fine du chromonema intranucléolaire ne se voit pas sur nos photographies. Par contre, la disposition des lames achromatiques de la matrice (*fig.* 8 à 11) peut être précisée. Cette disposition est d'ailleurs variable et fonction sans doute du stade auquel se trouve le nucléole. D'une façon générale, les lames ont un bord libre. Par leur autre bord, elles adhèrent au chromonema excentrique, puis s'enroulent de telle sorte, qu'en coupe transversale, elles simulent les aubes courbes d'une roue de turbine (*fig.* 8); mais bien souvent, les lames, par places, se fusionnent (*fig.* 10), en délimitant ainsi des saccules, ou des tubes. Il arrive aussi que chacune d'elles soit pliée au point de prendre contact par ses deux bords avec le chromonema. Dans ce cas, la section transversale du cordon nucléologène se présente comme il est indiqué sur la figure 11. Dans quelques cas enfin, les lames achromatiques ont une disposition à ce point complexe qu'il devient impossible d'en fournir une description concrète. Substance interlamellaire et *pars* amorphe ont sensiblement le même aspect, granuleux, ou plus ou moins réticulé, mais nous ne savons pas dans quelle mesure nos images traduisent ou non une structure réelle, étant donné qu'elles diffèrent sensiblement selon la nature des fixateurs employés. Il nous est donc difficile d'apporter à leur sujet des précisions valables. Malgré ces réserves, nos

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

*Peridinium depressum* Bailey.

Fig. 1 à 7. — Microscopie photonique. Fig. 1 à 6 : Montage à l'α-bromonaphtalène (G × 3 200). Fig. 1 : Noyau avec deux nucléoles montrant les cordons nucléologènes noyés dans la *pars* amorphe. Mann (coupe épaisse); Fig. 2 : Un nucléole avec cordons nucléogènes de plus petite taille mêmes techniques; Fig. 3 : Noyau en coupe fine (1 μ) montrant la section des cordons nucléologènes. Inclusion au méthacrylate, pas de coloration; Fig. 4, 5 et 6 : Sections de cordons nucléologènes et du filament chromonématique d'après préparations colorées au Feulgen; Fig. 7 : Noyau coloré au Feulgen et monté au baume. Dans les nucléoles, se trouvent seulement colorés les chromonemata (photographie légèrement retouchée) (G × 1 700).

Fig. 8 à 11. — Microscopie électronique. Sections transversales et obliques (*fig.* 9) de cordons nucléologènes (*fig.* 8 et 9 : G × 7 000; *fig.* 10 et 11 : G × 14 000).


1
3
7
2
8
4
5
9
10
6
11

observations sur le nucléole des Péridiniens n'en conservent pas moins un certain intérêt : nous démontrons, en effet, que, chez les Dinoflagellés, l'organisateur nucléolaire est non un nucléolonema, mais un segment chromosomique privilégié. Ce segment relativement long et pelotonné est primitivement caractérisé par l'hypertrophie de sa matrice et la charge importante de son chromonema en DNA (réaction de Feulgen fortement positive). Tandis que se trouvent élaborés le RNA et les protéines de la *pars* amorphe, le chromonema perd progressivement son DNA, s'amenuise, puis cesse d'être visible. La matrice du cordon nucléologène, par contre, bien que subissant des bouleversements structuraux, peut toujours être mise en évidence.

A la division, les nucléoles de *P. depressum* ne disparaissent pas : après autoduplication des segments nucléologènes, ils se répartissent également dans chaque cellule fille au même titre que les chromosomes. Ce fait laisse penser que des nucléoles permanents et apparemment autonomes comme ceux des Eugléniens pourraient bien dépendre d'un chromosome particulier dont tous les segments seraient nucléologènes. Les récentes données de la microscopie électronique [Haller ([5])] relatant, chez ces Flagellés, l'existence, au sein de la *pars* amorphe, de formations rappelant celles des cordons nucléologènes de *P. depressum* plaideraient en faveur d'une telle conception.

Ajoutons enfin que nous avons de bonnes raisons de supposer que les structures nucléolaires que nous venons de décrire sont assez générales. Durant les premiers stades de l'ovogenèse chez *Anilocra* sp. (Hollande et Fain inédit) nous avons réussi à mettre en évidence, dans le nucléole, un filament chromonématique Feulgen-positif et colorable au carmin.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M. Bazin, physicien électronicien.

(2) A. HOLLANDE et M. CACHON-ENJUMET, *Arch. Museum Hist. Nat.*, Paris, 7, 1960.

(3) J. CACHON, *Ann. Sc. Nat.*, 1962, (sous presse).

(4) PORTER, *IVe Congrès Int. Micr. Electron.*, II, 1960, p. 186.

(5) HALLER, *Arch. Sc. Genève*, 12, 1959.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, Paris*
et *Laboratoire maritime de Luc-sur-Mer.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Vitesse de respiration des cellules de souches humaines*. Note (*) de MM. **Ewald Edlinger** et **Gaston Ducet**, présentée par M. Pierre Lépine.

Il existe une relation stœchiométrique entre le nombre des cellules et leur consommation d'oxygène mesurée par polarographie.

Les mesures de respiration sont souvent rapportées au poids d'un tissu ou d'un extrait tissulaire. Lorsque des suspensions cellulaires (par exemple de tumeurs ascitiques) sont utilisées, le nombre des cellules n'exprime pas toujours une référence valable, car les cellules ne sont pas contrôlées quand à leur viabilité.

Avec les cellules de souche en culture dont on peut mesurer par subculture et formation des colonies l'aptitude de multiplication dans les conditions de l'expérience, les valeurs de la consommation d'oxygène peuvent être mises en relation avec l'unité biologique que constitue la cellule viable.

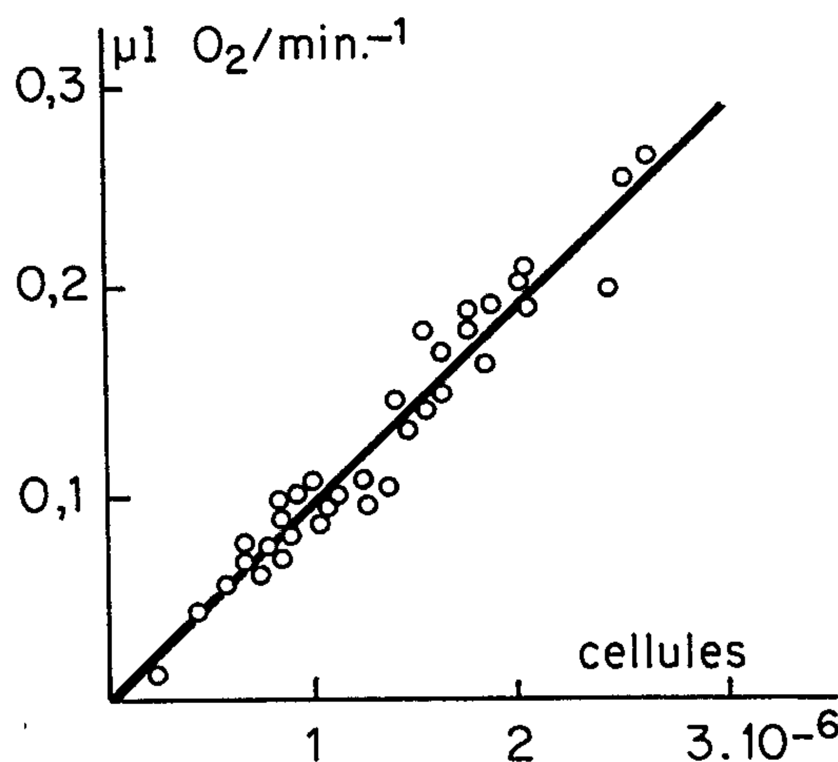



Fig. 1. — En abscisses nombre des cellules de la souche HEP 2 par millilitre de milieu, en ordonnées consommation d'oxygène en microlitres par minute. Les points indiquent les résultats des expériences.

Si cette conception de la cellule somatique en culture considérée comme un microorganisme ([1]) est valable, il devrait exister une proportion directe entre la consommation d'oxygène et le nombre des cellules. Et c'est seulement après cette vérification que l'étude de l'influence des différents facteurs sur la respiration (variations de sensibilité à la tension d'oxygène, infection virale, etc.) peut être rapportée à l'échelle cellulaire.

Dans nos expériences, nous avons utilisé des suspensions cellulaires de la souche HEP 2 dans leur milieu de culture (0,5 % d'hydrolysat de

lactalbumine dans du liquide de Earle avec 10 % de sérum de veau à pH 7,2); la viabilité des cellules était contrôlée par coloration vitale, par la subculture et quelquefois par détermination des colonies obtenues à partir de cellules isolées ([1]) dans un milieu contenant 20 % de sérum de veau. Pour mesurer la respiration, les cellules étaient placées dans un système fermé, convenablement agité et maintenu à 37°C par un bain-marie à circulation d'eau.

La quantité d'oxygène dissoute dans le milieu, est mesurée par polarographie à enregistrement continu ([2]), linéaire en fonction du temps.

Les suspensions cellulaires contenaient entre $2,5.10^5$ et $2,6.10^6$ cellules/ml. Au début de l'expérience, 5,0 μl d'oxygène environ étaient présents par millilitre de milieu.

Pour obtenir des relations plus simples, nous n'avons considéré que les vitesses de respiration à des concentrations d'oxygène élevées, ce qui conduit à une réaction d'ordre zéro ($V = V_m$). Les valeurs des vitesses maximales sont portées en fonction du nombre des cellules sur la figure 1.

Il existe une relation linéaire entre $V_m$ et la quantité de cellules en culture. Le calcul de la moyenne et de son écart-type donne une consommation d'oxygène de $0,097 \pm 0,003$ μl $O_2$ par minute pour $10^6$ cellules.

Cette valeur est sensiblement égale à celle obtenue par Gao-Dschang-Liä ([3]) par des méthodes manométriques sur une assise cellulaire de la souche He La se développant au fond du flacon de Warburg.

L'emploi de la cellule de culture comme unité de référence pour des mesures métaboliques, semble donc justifié.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) E. Edlinger, *J. Physiol.*, 58, 1960, p. 522.

(2) G. Ducet et A. Peneloux, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1640.

(3) Gao-Dschang-Liä, *Acta Biol. Med. Germ.*, 5, 1960, p. 614.

(*Institut Pasteur de Tunis* et *Laboratoire de Biologie végétale, Université de Tunis.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Définition des seuils absolus relatifs à l'audition du langage parlé.* Note (*) de M. **René Lehmann**, transmise par M. Camille Gutton.

Dans de nombreux problèmes dans lesquels l'intelligibilité de la parole représente un facteur de qualité d'un système de transmission ou lorsqu'il s'agit de déterminer le déficit auditif de personnes atteintes d'une certaine surdité, il est indispensable de connaître, non seulement la variation de l'intelligibilité en fonction du niveau à l'émission, mais également le seuil absolu qu'on définit, conventionnellement, par le niveau de pression acoustique auquel la netteté est de 50 % (1).

Ce seuil absolu dépend principalement de deux paramètres :

— le mode d'écoute de la parole (écouteur monoaurale par un écouteur, écoute binaurale par un haut-parleur en champ libre ou par deux écouteurs);

— le type d'éléments phonétiques utilisés (logatomes, mots ou phrases).

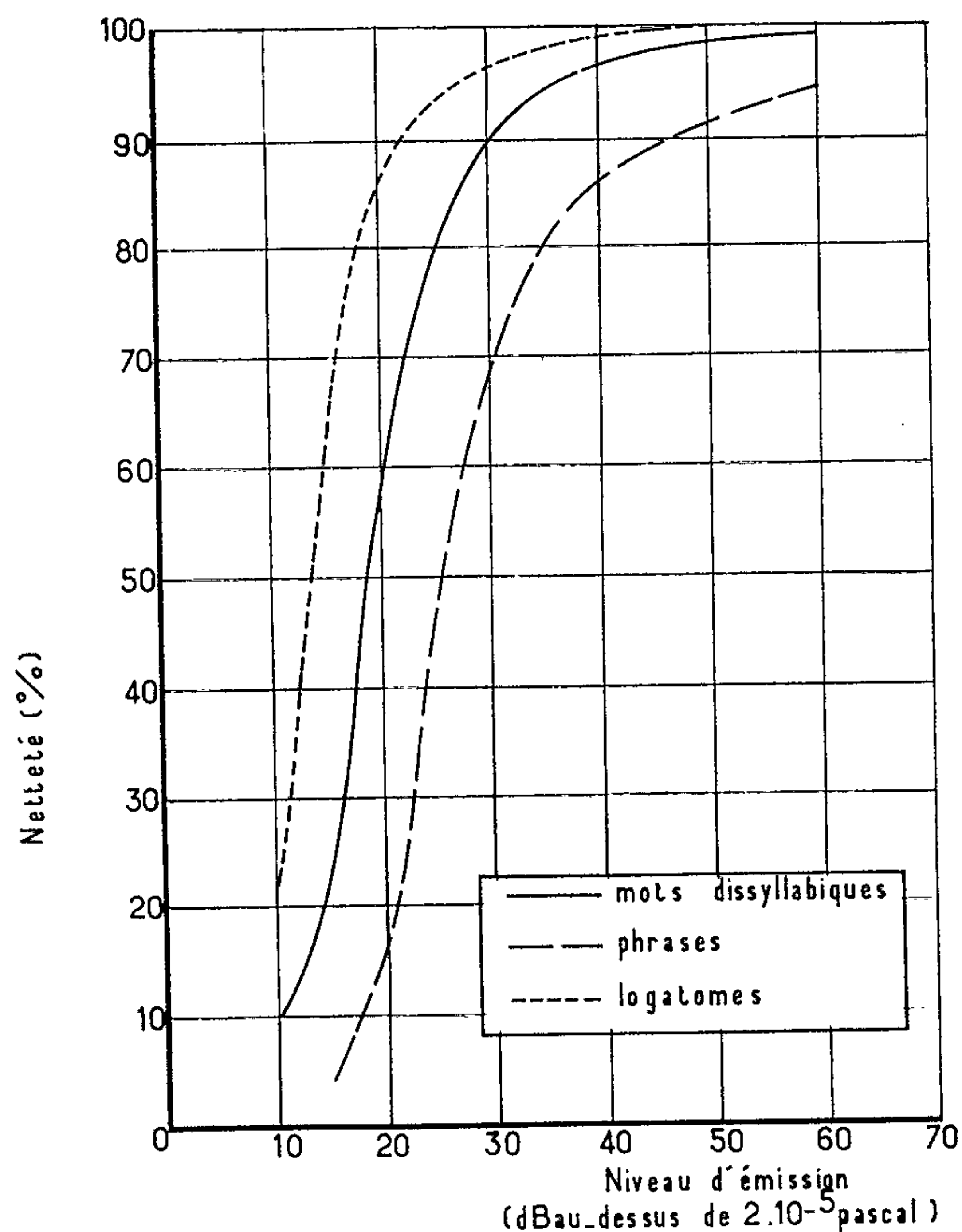



Fig. 1. — Variation de la netteté en fonction du type d'élément phonétique utilisé (écoute binaurale en champ libre).

Hormis quelques résultats publiés par des auteurs américains [(2), (3), (4)], pour des listes de mots anglais, aucune expérimentation n'a été exécutée en France pour définir avec précision les seuils absolus de l'intelligibilité, pour les trois modes d'écoute précédemment mentionnés. Nous avons donc essayé de déterminer les courbes de variation de la netteté du langage parlé en fonction du niveau absolu d'émission mesuré en décibels au-dessus de $2.10^{-5}$ pascal. A cette fin, une expérimentation a été faite sur une

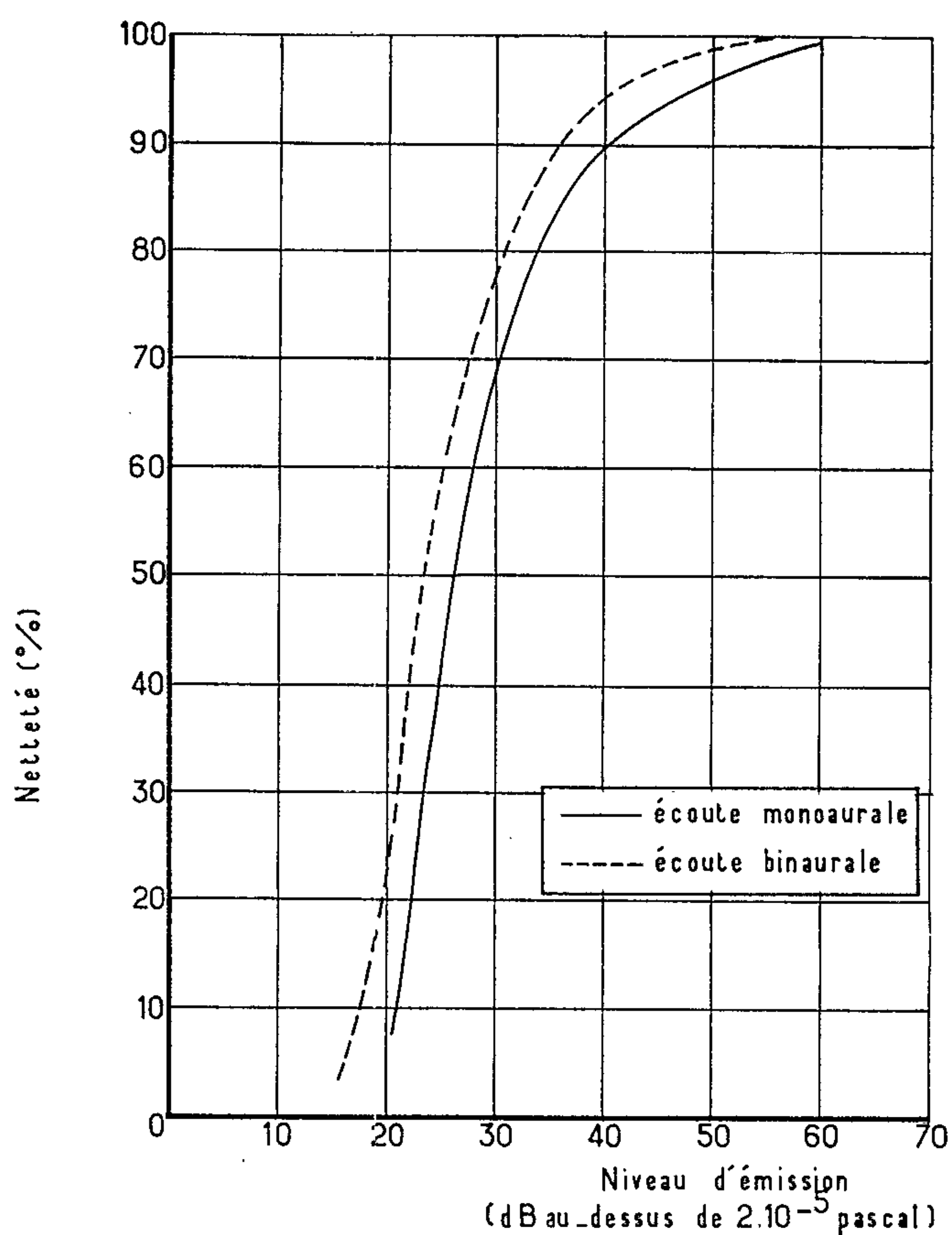



Fig. 2. — Variation de la netteté des mots dissyllabiques en fonction du niveau d'émission (écoute par écouteurs).

cinquantaine de sujets ayant une audition normale, à l'aide d'un appareillage spécialement conçu et réalisé à cette fin. Les mesures ont été exécutées dans une salle sourde parfaitement silencieuse, d'une part en champ libre à l'aide d'un haut-parleur, d'autre part à l'aide d'un et de deux écouteurs électrodynamiques.

La mesure des niveaux de pression acoustique relatifs à la parole fut réalisée, soit à l'aide d'un microphone électrostatique étalonné par la méthode de réciprocité, soit à l'aide d'une oreille artificielle conforme à la norme française, et munie d'un microphone électrostatique étalon.

Sur chaque sujet, les mesures furent effectuées à des niveaux compris entre 10 et 60 dB, de 5 en 5 dB, en émettant des listes de 100 éléments phonétiques. Les valeurs portées sur les figures 1 et 2 sont les moyennes des résultats obtenus sur tous les sujets, la dispersion variant entre ± 2,2 et ± 3,7 dB, selon le mode d'écoute. Ces deux figures permettent de définir comme suit les seuils absolus relatifs à l'audition du langage parlé (50 % de netteté), pour les mots dissyllabiques d'usage courant (tels que maison, poisson, curé, etc.) :

*Champ libre :* 18,3 dB (écoute binaurale).

*Par écouteurs :* 23,3 dB (écoute binaurale); 26,1 dB (écoute monoaurale).

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Netteté : d'après le vocabulaire d'acoustique, proportion des éléments phonétiques correctement reçus au nombre total des éléments phonétiques transmis.

(2) G. A. Miller, *Psych. Bull.*, 44, 1947, p. 105.

(3) H. Davis et G. A. Falconner, *Laryngoscope*, 57, 1947, p. 581.

(4) H. Davis, *Laryngoscope*, 58, 1948, p. 761.

NEUROSÉCRÉTION. — *Sur l'existence de cellules neurosécrétrices chez les Hoplonémertes. Caractéristiques histochimiques de la neurosécrétion chez les Némertes.* Note (*) de M. **Henri Lechenault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On a mis en évidence des cellules neurosécrétrices dans les ganglions cérébroïdes de quatre espèces d'Hoplonémertes *Amphiporus lactifloreus, Eunemertes echinoderma, Tetrastemma melanocephalum* et *Ototyphlonemertes aurantiaca.* L'organe cérébral comporte toujours une association de neurones et de cellules glandulaires avec des plages d'accumulation du produit de ces glandes. L'étude histochimique semble montrer que chez les Némertes le produit de neurosécrétion est une glycoprotéine riche en acides aminés soufrés et acides aminés basiques.

Dans une Note précédente, j'ai signalé la présence de cellules neurosécrétrices dans les ganglions cérébroïdes des Hétéronémertes : il était intéressant de rechercher s'il en était de même chez les Hoplonémertes.

Chez les Hoplonémertes le système nerveux central est fait de deux masses ganglionnaires situées de part et d'autre du tube digestif et du rhynchodeum, et reliées entre elles par des commissures dorsale et ventrale. Les organes cérébraux situés en avant ou sur les côtés du cerveau ont, en général, une plus petite taille et se montrent plus nettement séparés du système nerveux central que les organes cérébraux des Hétéronémertes.

Chez les grandes espèces étudiées *Amphiporus lactifloreus* (Johnston) et *Eunemertes echinoderma* (Marion), les neurones sécréteurs appartiennent à deux types : d'une part, les grands neurones, en petit nombre, au péricaryon arrondi (dimensions de la cellule, 20 μ; du noyau, 5 à 6 μ) entourés d'une corbeille de fibres conjonctives et, d'autre part, de plus petits éléments, beaucoup plus nombreux (*fig.* 2 et 3), dont le péricaryon pyriforme a 8 à 10 μ dans sa plus grande largeur avec un noyau de 3 μ.

Chez les petites espèces comme *Tetrastemma melanocephalum* (Johnston) et *Ototyphlonemertes aurantiaca* (Du Plessis) on ne reconnaît qu'un type de neurone neurosécréteur (dimensions de la cellule, 6 à 7 μ; du noyau, 2 à 3 μ).

L'organe cérébral dont on connaît le grand développement et la structure complexe chez les *Lineidæ* (1) présente des aspects différents suivant les espèces étudiées bien qu'on y rencontre toujours autour de l'extrémité aveugle du canal cérébral l'association si caractéristique entre cellules nerveuses et cellules glandulaires.

Chez *Amphiporus lactifloreus*, l'organe cérébral de grande taille (*fig.* 1) est situé très en avant des ganglions cérébroïdes : on y reconnaît des cellules nerveuses typiques autour de l'extrémité du canal cérébral, des cellules glandulaires pyriformes chargées de granulations APS-positives, des cellules glandulaires vacuolaires dont le produit de sécrétion s'accumule dans de grandes plages internes sous forme de gros granules réagissant

positivement, soit à l'acide periodique Schiff, soit à la fuchsine paraldéhyde suivant Gabe (1953) après oxydation permanganique. L'ensemble de l'organe est entouré d'une épaisse couche de fibres conjonctives et est irrigué par quelques gros vaisseaux. Chez *Tetrastemma melanocephalum* et *Eunemertes echinoderma* les organes cérébraux sont de petite taille, éloignés des ganglions cérébroïdes et beaucoup moins nettement individualisés : la partie glandulaire de l'organe cérébral présente les mêmes affinités tinctoriales que les glandes céphaliques et n'en est séparée que par quelques fibres conjonctives. Enfin chez *Ototyphlonemertes aurantiaca*, l'organe cérébral est étroitement accolé aux ganglions cérébroïdes et malgré sa très petite taille, on peut y reconnaître, bien que réduits à quelques cellules, éléments nerveux et glandulaires.

L'étude histochimique conduite aussi bien chez les Hoplonémertes que chez les Hétéronémertes montre une grande homogénéité dans la composition chimique des inclusions cytoplasmiques des neurones et du produit de neurosécrétion qui s'accumule sous forme de granules, de flaques, peut envahir tout le cytoplasme avant de s'écouler le long de l'axone en direction du neuropile (*fig.* 3). Les inclusions cytoplasmiques les plus nettes sont des granules ou des flaques de phospholipides [tests de Baker à l'hématéine acide (1946) et de Klüver et Barrera au Luxol fast blue (1953-1954)] et des globules de lipide colorables par les colorants lysochromes.

Le produit de neurosécrétion quant à lui, réagit positivement à un certain nombre de tests histochimiques plus ou moins spécifiques des polysaccharides [acide periodique Schiff suivant Mac Manus (1946), bismuthate de sodium Schiff suivant Lhotka (1952), acétate de plomb Schiff suivant Schimizu et Kumanoto (1952)] des groupements sulfhydryles et disulfures [tests de Chèvremont et Frédéric (1943), d'Adams (1956), de Lillie (1951), de Barnett et Seligman (1952) et de Adams et Sloper (1955) à l'acide paracétique bleu alcian en milieu sulfurique] du groupement amino [tests à l'alloxane Schiff et à la ninhydrine Schiff suivant Yasuma et

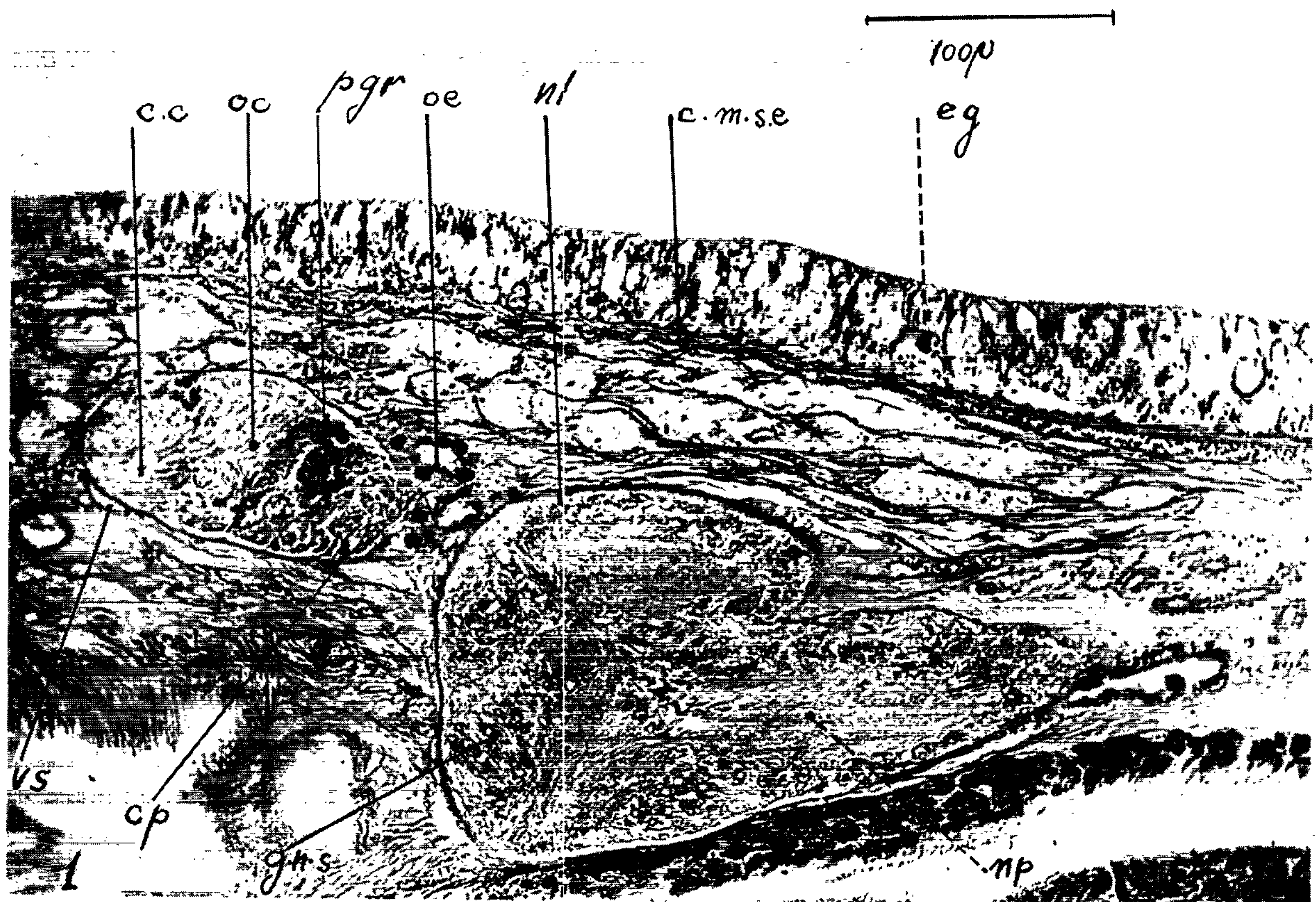
EXPLICATION DES FIGURES.

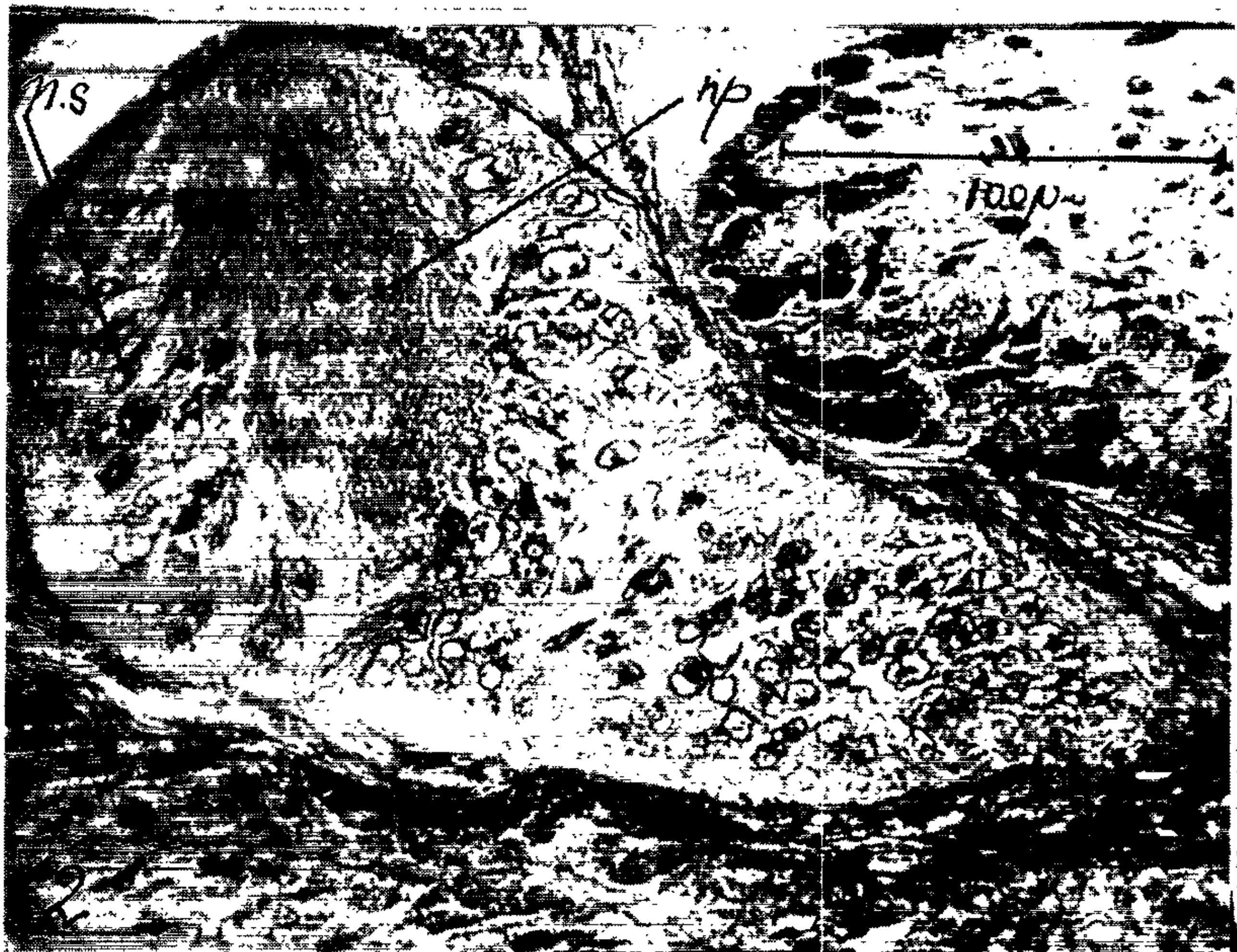
Fig. 1. — Coupe longitudinale de la tête d'*Amphiporus lactifloreus* intéressant un organe cérébral et un ganglion cérébroïde (coloration APS hématoxyline de Groat, jaune naphtol S).

cc, canal cérébral entouré de neurones; cmse, couche musculaire sous-épidermique; cp, cellules glandulaires pyriformes; eg, épiderme glandulaire; gns, groupe de neurones sécréteurs; nl, neurilemme; np, neuropile; oc, organe cérébral; ce, organe excréteur; vs, vaisseau sanguin.

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'un ganglion cérébroïde d'*Amphiporus lactifloreus* (coloration APS jaune naphtol) mettant en évidence un groupe de neurones sécréteurs pyriformes (ns) et le neuropile (np).

Fig. 3. — Un neurone neurosécréteur des ganglions cérébroïdes de *Eunemertes echinoderma* (coloration : fuchsine paraldéhyde-vert d'iode). pc, péricaryon; n, neurosécrétat imprégnant les fibres du neuropile.


100µ
c.c
oc
pgr
oe
nl
c.m.s.e
eg
vs
cp
1
g.n.s
np


n.s
np
100µ
2


3
n
pc

Itchikawa (1953)] du groupement guanidyl [test de Sagakuchi suivant Carver, Brown et Thomas (1953)].

Ces résultats permettent de penser que le produit de la neurosécrétion des Hoplonémertes et des Hétéronémertes est une glycoprotéine riche en acides aminés soufrés et basiques.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) H. LECHENAULT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 194.

*(Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences de Reims.)*

BIOLOGIE. — *Cycle biologique de* Cœlotropha vivieri, « *n. gen., n. sp.* », *Coccidie parasite de* Notomastus latericeus *Sars*. Note (*) de Mlle **Éliane Henneré**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Près du Laboratoire de Biologie maritime de Wimereux, des Annélides Polychètes de l'espèce *Notomastus latericeus* Sars. hébergent parfois dans leur cavité cœlomique une Coccidie à différents stades de son développement.

Un simple examen à la loupe binoculaire permet de repérer les vers infestés, car les parasites sont visibles à travers le tégument. La partie moyenne de l'hôte semble la plus atteinte.

Les plus petits individus végétatifs rencontrés (*fig.* 1) mesurent 19 μ de long sur 6 de large; les plus grands dépassent 110 μ. Le noyau, situé vers une extrémité chez les jeunes trophozoïtes, gagne peu à peu la région médiane au cours de la croissance.

Les trophozoïtes âgés (*fig.* 2) sont courbes et élégants. Certains d'entre eux montrent une sorte de rostre terminal, aigu et hyalin, qui peut atteindre une longueur de 6 μ. Ce rostre est rétractile et il est assez rare de le surprendre à l'extension; lorsqu'il est rétracté, une zone claire en croissant signale son emplacement antérieur.

La gamogonie est d'un type classique. Les gamontes, trapus, sont de dimensions très variables dans le sexe femelle, et constantes chez les individus mâles.

Les gamontes mâles, d'environ 95 μ de long sur 30 de large forment de nombreux gamètes flagellés par perlage autour d'une unique masse cytoplasmique (*fig.* 3 et 4).

Légèrement courbes, les gamontes femelles mûrs, longs de 85 à 110 μ, équivalent à un unique gamète (*fig.* 5).

La fécondation est suivie de la rétraction cytoplasmique habituelle et la plasmotomie de l'oocyste aboutit, selon la taille du gamète femelle originel, à la formation de 6 à 50 sporoblastes (*fig.* 6 et 7).

Sphérique à l'origine, le sporoblaste se déforme sous la poussée des sporozoïtes et prend la forme d'un citron (*fig.* 8). Une pression légère permet une déhiscence en deux valves et libère une vingtaine de sporozoïtes de 18 μ de long, dont le noyau terminal occupe la moitié du volume (*fig.* 9).

La plus grande prudence doit être observée dans l'interprétation de la schizogonie. Il est évident que la non-observation de stades schizogoniques ne constitue pas une preuve de leur inexistence. La seule preuve valable en ce domaine est expérimentale : en effet, si l'infection d'un ver sain par

des sporozoïtes est suivie du développement de trophozoïtes évoluant directement en gamontes, il est indubitable que la schizogonie ne s'est pas intercalée dans le cycle.

Malheureusement nous n'avons pu réaliser cette expérience. D'autre part, la présente étude n'a porté que sur du matériel récolté pendant une partie de l'année seulement, ce qui n'exclut pas l'éventualité d'une schizogonie saisonnière.

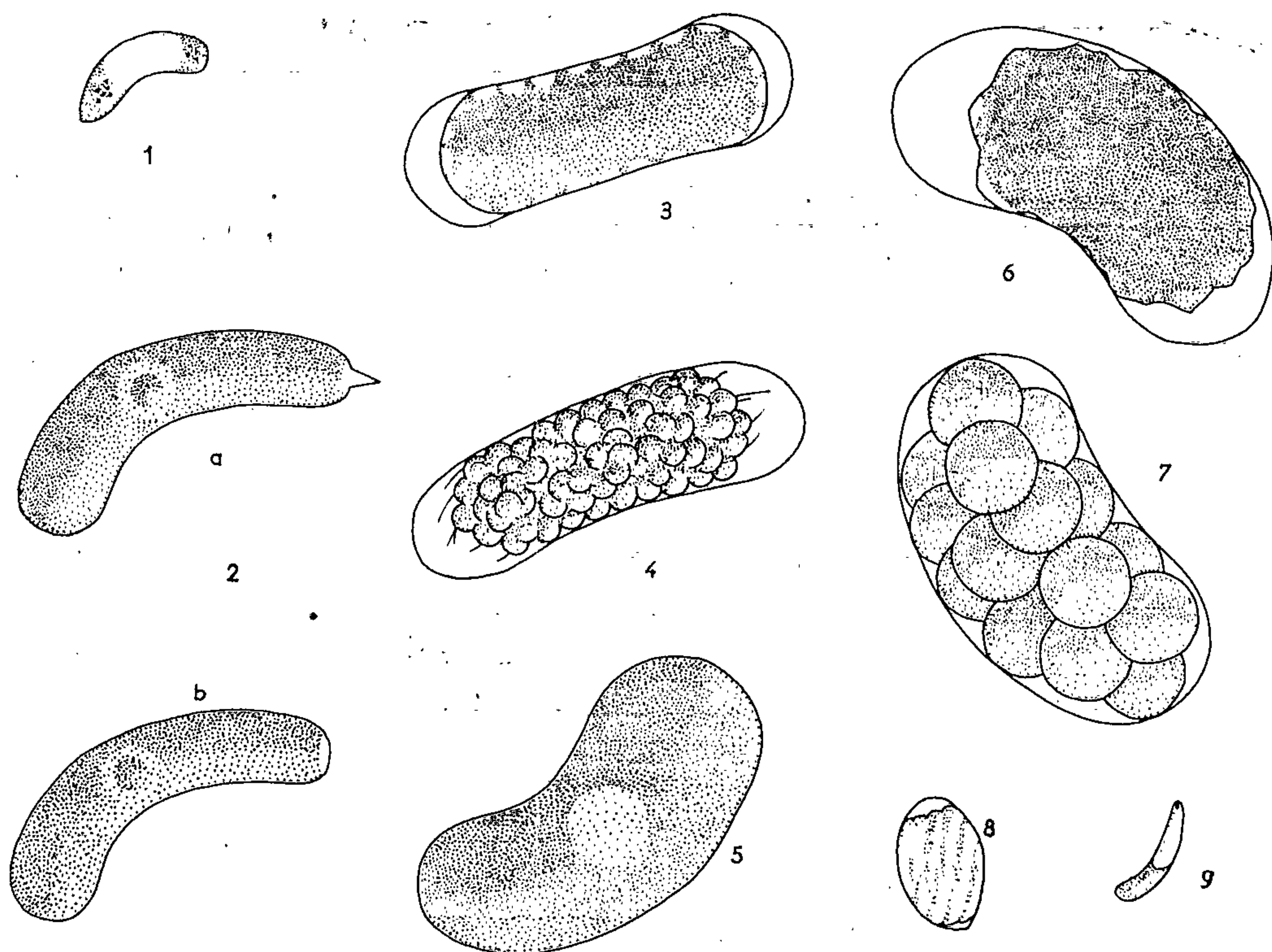



Fig. 1. — Très jeune trophozoïte.
Fig. 2. — *a* et *b*. Grand trophozoïte dont le rostre est à l'extension, puis rétracté.
Fig. 3 et 4. — Phases de la gamétogenèse mâle.
Fig. 5. — Gamonte femelle.
Fig. 6 et 7. — Sporogonie.
Fig. 8. — Sporoblaste mûr.
Fig. 9. — Sporozoïte.

Enfin la morphologie inhabituelle observée chez deux individus parmi des centaines de parasites examinés laisse planer un doute, car nous ne saurions affirmer pour l'instant, faute d'observations plus nombreuses, qu'il s'agissait de stades schizogoniques plutôt que d'anomalies de la sporogonie, et l'hypothèse d'une schizogonie sporadique facultative ne saurait être rejetée *a priori*.

La plupart des cycles de Coccidies parasites de Polychètes décrits jusqu'à présent sont empreints de la même incertitude quant à l'existence de la schizogonie; cette remarque a amené Vivier (publication en cours)

à souligner combien il est aléatoire dans l'état actuel de nos connaissances, de vouloir ranger les Coccidies parasites de Polychètes dans des systèmes de classification comme ceux proposés par Grell (1), Cheissin (2) ou Levine (3), fondés sur la présence ou l'absence de la schizogonie.

Pour cette raison, nous proposons de ranger cette Coccidie, à côté des Coccidies classiques, dans la sous-classe des Eucoccidies telle que la conçoit Grassé (4).

Le mode de développement extra-cellulaire, une grande ressemblance morphologique (certains stades sont absolument identiques sur le vivant), la similitude des processus de gamétogenèse et de sporogonie indiquent une indiscutable parenté avec la Coccidie parasite de *Nereis diversicolor*, décrite en 1961 par Vivier (5) sous le nom de *Eucoccidium durchoni*; toutefois il existe un certain nombre de caractères distinctifs, en particulier l'existence d'un rostre chez les trophozoïtes, ce qui nous amène à en faire une espèce distincte.

Des raisons exposées dans une publication en cours ont conduit Vivier à modifier le nom générique de la Coccidie de *Nereis diversicolor* en : *Cœlotropha*. Nous estimons pouvoir adopter ce même nom de genre pour le parasite de *Notomastus* qui s'appellera ainsi *Cœlotropha vivieri*, définie ainsi qu'il suit : Coccidie à développement extra-cellulaire; trophozoïte pourvu d'un rostre rétractile; gamétogenèse du type classique avec gamonte mâle indivis formant plusieurs centaines de microgamètes. Sporogonie aboutissant à la formation d'un nombre variable de sporoblastes qui donnent chacun naissance à une vingtaine de sporozoïtes de 18 μ de long.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) *Arch. f. Protistenk.*, 99, 1953, p. 156-186.

(2) *Zool. Zhurnal. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 35, 1981-1298.

(3) *J. Protoz.*, U. S. A., 8, 1961, p. 442-451.

(4) In *Traité de Zoologie*, Masson et Cie, Paris, 1952.

(5) Communication au Ier *Congr. Intern. de Protoz.*, Prague, 1961.

(*Institut de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille, Service de Protistologie.*)

ÉCOLOGIE. — *Propriétés physiques du feuillage et variation de la faune entomologique.* Note (*) de M. JEAN LEPOINTE, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches poursuivies en France et en Afrique sur une grande variété d'arbres, nous avons pu distinguer deux types fondamentaux : les uns dont la densité faunique (¹) suit fidèlement la courbe hygrométrique (*faune dite hygrophile*), les autres dont la courbe faunique est inverse de l'hygrométrie (*faune dite xérophile*), enfin un certain nombre (*Juniperus*) avec courbes de type mixte au cours de la même journée. En général, les arbres du premier type ont la plus forte densité faunique : jusqu'à 100 individus pour 100 g de feuillage. Par comparaison avec les courbes hygrométriques en plein air et surtout au sol, on peut interpréter alors l'origine et les mouvements de certaines espèces et éliminer certaines causes d'erreurs (Insectes d'apparence xérophile fuyant en réalité un sol plus sec, par exemple).

*Rapports avec les propriétés physiques.* — Nous avons mesuré les densités de plusieurs végétaux vivants ou morts, le volume étant apprécié par immersion totale du rameau dans une éprouvette graduée; un végétal léger a, à poids égal, plus de volume qu'un végétal lourd. Les observations font ressortir le rôle des variations du volume global du feuillage, puis les propriétés physiologiques (susceptibles d'incidences écologiques) de rameaux de même poids (55 g) d'arbres différents et à différents niveaux : *absorption d'eau en* 24 h; *transpiration* à différentes températures et éclairements dans les *conditions normales d'observation*; propriétés *calorimétriques* (*vitesses d'échauffement* en présence d'une source de chaleur déterminée); *vitesse de refroidissement*; *durée d'évaporation* des rameaux et écorces après humidification et égouttage (²).

*Techniques.* — L'absorption d'eau était étudiée en mesurant la différence de niveau de l'eau après 24 h dans un flacon bouché et gradué où trempait l'extrémité du rameau; la transpiration, à l'aide d'un psychromètre placé dans un rameau; ces observations faites en chambre fermée à température constante. Pour mesurer l'échauffement, nous avons soumis le rameau à l'action d'une lampe de 60 W, à réflecteur placé à 10 cm du rameau; nous mesurions le nombre de degrés (ou de fraction de degré) d'augmentation de température (et de perte après extinction de la lampe) par minute pendant 5 mn; nous avons aussi exposé des rameaux à + 17° à la température extérieure de + 4° et noté le temps nécessaire en minutes pour atteindre cette dernière température (ce qui nous a donné des nombres comparables à ceux obtenus avec la première technique en ce qui concerne le nombre de degrés et fraction de degrés perdus par minute).

*Caractères physiques et physiologiques des rameaux étudiés.*

| | | | I (mn). | | II (°C). | | III. | IV. | V (ml). | V (ml). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Cyprès.* | Cime. | Axe | 30 | | 1,65 | | | | | |
| | | Feuilles | 15 | | 1,85 | | 1 | 0,32 | 70 | 50 |
| | | Moyenne | | 22,5 | | 1,75 | | | | |
| | Mi-haut. | Axe | 25 | | 1,85 | | | | | |
| | | Feuilles | 25 | | 1,60 | | 0,857 | 0,84 | 50 | 40 |
| | | Moyenne | | 25 | | 1,72 | | | | |
| | Base. | Axe | 55 | | 1,85 | | | | | |
| | | Feuilles | 55 | | 2,60 | | 0,94 | 0,26 | 40 | 20 |
| | | Moyenne | | 55 | | 2,35 | | | | |
| *Troène.* | | Axe | 35 | | 2,15 | | | | | |
| | | Feuilles | 35 | | 2,65 | | 1 | 0,68 | 40 | 30 |
| | | Moyenne | | 35 | | 2,40 | | | | |
| *Juniperus oxycedrus* vivant. | | Axe | 35 | | 1,97 | | | | | |
| | | Feuilles | 30 | | 2,35 | | 1 | 0,43 | 45 | 35 |
| | | Moyenne | | 32,5 | | 2,16 | | | | |
| *Juniperus oxycedrus* mort | | Axe | 35 | | 1,95 | | | | | |
| | | Feuilles | 30 | | 1,35 | | 0,880 | - | - | - |
| | | Moyenne | | 32,5 | | 1,65 | | | | |

I. *Durée d'évaporation :* Rameau feuillu de 55 g trempé dans l'eau, égoutté, exposé à l'air à + 12°; U = 8,5.
II. *Vitesse d'échauffement et de refroidissement :* Même rameau exposé à une source de chaleur (lampe de 60 W) à 10 cm puis laissé se refroidir. Température ambiante : + 17°; Moyennes du nombre de degrés et fraction de degré gagnés et perdus ensuite par minute.
III. *Densité.*
IV. *Augmentation relative de l'hygrométrie par la transpiration :* Rameau de 55 g placé à différentes températures (+ 4, + 12 et + 18°). Augmentation du nombre de grammes par mètre cube en 15 mn noté par un psychromètre placé à l'intérieur du rameau (chiffre moyen pour l'ensemble).
V. *Absorption d'eau en 24 h :* Nombre de centimètres cubes d'eau absorbé par un rameau de 55 g en 24 h.
1re colonne : 24 h à + 17°; U = 11,5.
2e colonne : 18 h à + 17°; U = 11,5-6 h à + 8°.

Ont été comparés : *Cupressus* et *Juniperus oxycedrus*; *Ligustrum commune*; divers rameaux de *Sambucus* et *Amygdalus* vivant ou mort.

*Résultats* (densité = poids spécifique dans ce chapitre) :

1° La densité des rameaux est variable : *Ligustrum*, 1; *Amygdalus*, 1; *Juniperus oxycedrus*, 1; *Cupressus* cime, 1; *C.* base, 0,94; *C.* mi-hauteur, 0,857; *Sambucus*, 0,705. *Il y a liaison entre la forte densité et le comportement xérophile de la faune*; c'est vrai pour les rameaux des cimes et de base du Cyprès.

2° Les végétaux « lourds » ont une variabilité thermique (temps d'échauffement et de refroidissement suivant les conditions du milieu) supérieure dans un temps donné à celle des végétaux « légers ».

3° Les végétaux lourds montrent des variations plus grandes de transpiration, bien que leur absorption d'eau soit en moyenne moindre. Par contre, la durée d'évaporation d'eau des rameaux après immersion et égouttage est accrue.

4° Les végétaux *les moins lourds* ont le feuillage le plus stable au point de vue thermique (il s'échauffe et se refroidit plus lentement).

5° Ces propriétés peuvent varier avec l'âge du végétal et ses niveaux, ce qui rend possible l'existence de cas particuliers suivant la saison.

6° Selon les espèces, les propriétés des écorces des troncs peuvent varier comme celles des rameaux suivant le niveau. A la cime et à la base du Cyprès, leur durée d'évaporation après immersion dans l'eau et égouttage est grande; les propriétés des feuillages peuvent varier de même avec le niveau.

7° Les végétaux *morts, en voie de dessiccation*, montrent un abaissement général de la densité, une diminution de l'amplitude de variation thermique qui les rapproche des végétaux vivants à faune « hygrophile »; ils en ont le type écologique (d'où pas de changement si c'est déjà leur type à l'état vivant).

8° Les *végétaux jeunes* ainsi que les cimes des végétaux plus âgés sont plus denses, plus variables au point de vue des échanges thermiques et de la transpiration, leur type écologique est xérophile à faune pauvre.

9° Les végétaux à faune hygrophile ont un feuillage qui amortit les variations thermiques, facteur essentiel créant un microclimat assez stable, surtout s'il est associé à une transpiration régulière. Chez les végétaux morts, à feuilles sèches et stables du point de vue thermique, les variations de température amorties influeront moins sur l'humidité relative (d'où leur caractère « hygrophile »). Les végétaux lourds, à feuillage discontinu seront, au contraire, fréquentés par des Insectes bien moins hygrophiles.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Faune : ensemble des Arthropodes (Crustacés, Arachnides, Myriades inclus) capturés à l'aide du sélecteur (sac en toile enserrant tout un rameau, ensuite *sectionné* et *pesé*) et de la compresse humectée (toile ouatée de *surface déterminée* enduite d'un mélange d'éther sulfurique et d'eau), appliquée sur les écorces et à laquelle se collent les animaux; parfois des poudrages insecticides. Les prélèvements sont faits à intervalles réguliers accompagnés de mesures de températures et U [(3) à (6)].

(2) STEWARD, *Plant physiology*, New-York, 2, 1959, p. 193-251 et 607-709.

(3) R. CHAUVIN et J. LEPOINTE, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, nos 5-6, 1954, p. 444-448.

(4) J. LEPOINTE, *Vie et Milieu*, 7, n° 2, 1956, p. 233-241.

(5) J. LEPOINTE, *Bull. M.N.H.*, 62; septembre-octobre 1957, p. 163-168.

(6) J. LEPOINTE, *Bull., M. N. H.*, 62, novembre-décembre 1957.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale E.P.H.E., Bures-sur-Yvette, (Seine-et-Oise).*)

BIOCHIMIE. — *Isolement de trois glycopeptides (fibrinoglycopeptide A, B et C) à partir du fibrinogène* (1). Note (*) de MM. **Laszlo Mester**, **Elemer Moczar**, **George Medgyesi** et **Koloman Laki** (2), présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'action de l'enzyme protéolytique du *Streptomyces griseus* (« pronase ») a permis l'isolement de trois glycopeptides, contenant 80 % des oses présents dans le fibrinogène.

Le fibrinogène, protéine responsable de la coagulation du sang, contient une faible partie glucidique composée de l'acide sialique, de D-galactose, de D-mannose et de N-acétyl-D-glucosamine [(3) à (6)]. Nous avons démontré que celle-ci joue un rôle important dans le processus de la coagulation [(7), (8)].

Par oxydation par l'acide periodique et par l'étude des produits d'oxydation nous avons pu mettre en évidence que les molécules de D-glucosamine N-acétylées sont en liaison 1 : 4 (ou 1 : 3), les molécules de D-mannose en liaison 1 : 3, tandis que pour les molécules de D-galactose la liaison 1 : 6 est possible, ou ils se trouvent en position terminale (9). Comme on a pu cliver l'acide sialique du fibrinogène par l'enzyme du *Vibrio cholera* sans toucher aux autres composés glucidiques, cet acide est sans doute en position terminale (10).

Pour arriver à un fragement plus riche en glucides, permettant l'étude plus poussée de la partie glucidique, nous avons dégradé le fibrinogène par digestion par la « pronase » [(11), (12)] enzyme protéolytique du *Streptomices griseus* (10 g de fibrinogène bovin et 200 mg de « pronase » ont été chauffés à 48°C pendant 48 h dans une solution de 250 ml d'eau et de 50 ml de tampon phosphaté 0,5 M, pH 6,4, après une attente de 24 h à la température ambiante).

Après l'isolement de la tyrosine qui se précipite dans la solution concentrée sous vide à 30 ml, la fraction contenant la majorité des glucides a été précipitée par l'addition de 120 ml d'éthanol 95 %, et le précipité redissous dans 30 ml d'acide acétique 0,1 N. La séparation sur des colonnes « Sephadex G-25 » (32 × 1200 mm; élution par l'acide acétique 0,1 N en fraction de 20 ml) a fourni des fractions (nos 12-18), qui contiennent 80 % de la totalité des oses. La composition des fractions est représentée par la figure suivante :

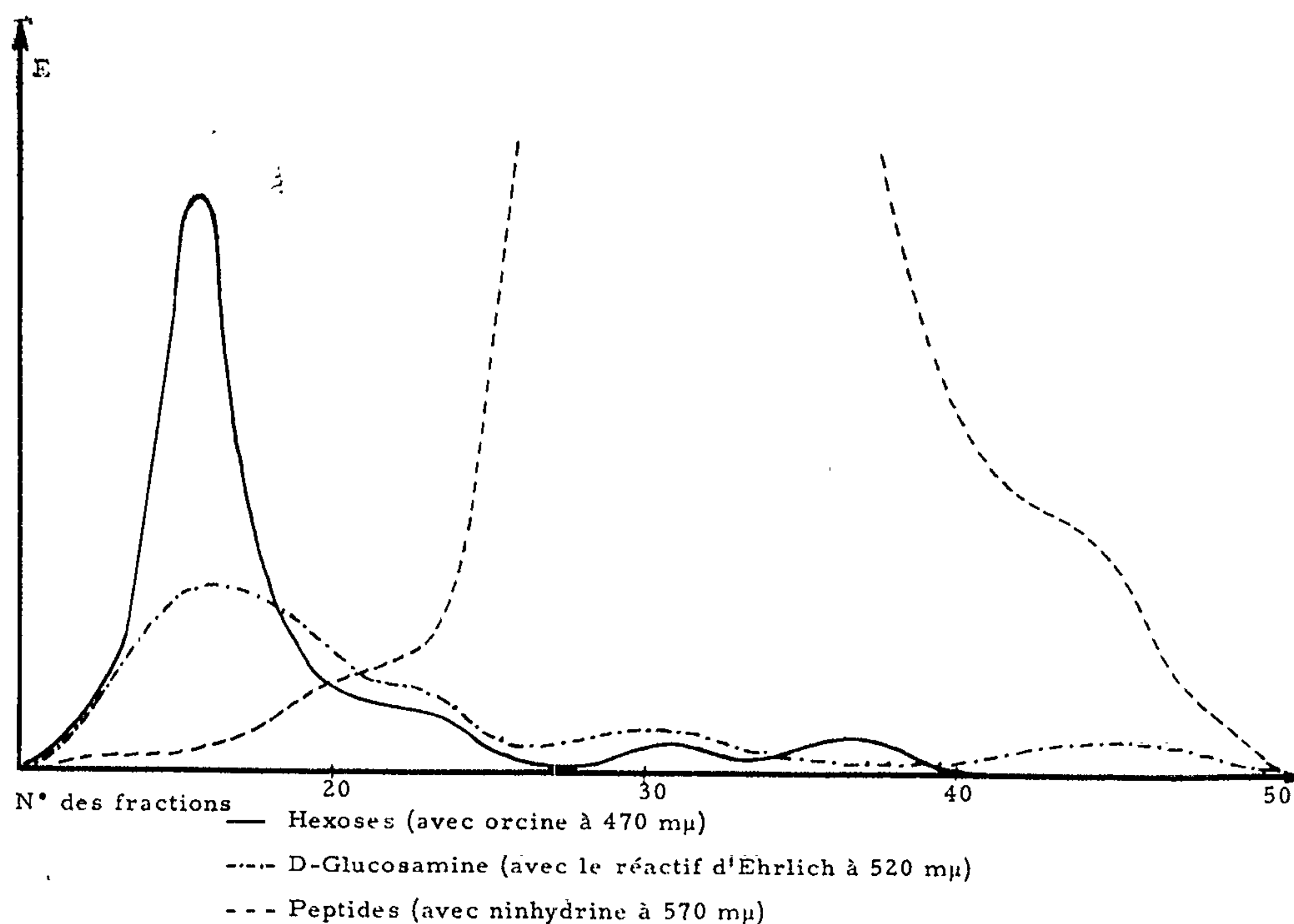
Ces fractions riches en composés glucidiques, ont été lyophylisées. Le fibrinoglycopeptide brut lyophilisé (220 mg) contient 36 % d'hexose, 13 % de D-glucosamine, 14 % d'acide sialique (13), et une partie peptidique composée de huit acides aminés (acide aspartique et glutamique, arginine,

glycine, lysine, sérine, thréonine et valine). D'après les données de l'ultracentrifueuse il est d'un caractère homogène. Mais l'électrophorèse préparative sur papier (« Archer ») (800 V, solution de tampon : pH 6,9, pyridine-acide acétique-eau 25 : 1 : 225) nous a permis la séparation de ce glycopeptide brut en trois fractions bien définies, les fibrinoglycopeptides A, B et C. Le premier contient 85 % de composés glucidiques, tandis que le deuxième et le troisième 65 %. Les trois glycopeptides sont formés des mêmes composés glucidiques (D-galactose, D-mannose, D-glucosamine et acide sialique) et la proportion des hexoses relative au D-glucosamine est à peu près la même dans chacun d'eux (tableau I). Par contre leur contenu en acide sialique ([13]) est différent (7,46 % pour le glycopeptide A et 14,49 % pour le glycopeptide C). Sur la composition des parties peptidiques nous espérons pouvoir donner bientôt des renseignements.

TABLEAU I.

*Pourcentage des hexoses et du D-glucosamine dans la partie glucidique des fibrinoglycopeptides.*

| | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|
| Hexoses | 57 | 34 | 36 |
| D-Glucosamine | 21 | 14 | 13 |




Les fractions nos 22-23 (*fig.* 1) contiennent un autre fragment de glycopeptide, beaucoup moins important (18 mg), dans lequel la proportion des hexoses et de D-glucosamine est différente, et qui sera examiné plus tard.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Avec le concours des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U .S. A.

(2) Visiteur des National Institutes of Health, Bethesda, Md., U. S. A.

(3) K. LAKI, *The transition of fibrionogen to fibrin*, in J. E. FLYNN, *Blood Clotting and Allied Problems*, New York, Josiah Macy, Jr. Foundation Publications, 1951, p. 217.

(4) S. SZARA et D. BAGDY, *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 313.

(5) D. BADGY et I. SZARA, *Acta Physiol. Acad. Sc.*, Hing., 7, 1955, p. 179.

(6) B. BLOMBÄCK, *Arkiv. Kemi*, 12, 1958, p. 99.

(7) L. MESTER et K. LAKI, *Osterr. Chem. Z.*, 62, 1961, p. 318.

(8) K. LAKI et L. MESTER, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 152.

(9) L. MESTER, E. MOCZAR et K. LAKI, *Comptes rendus*, 256, 1953, p. 307.

(10) N. CHANDRASEKHAV, L. WARREN, A. OSBAHR et K. LAKI, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 337.

(11) M. NOMOTO, Y. NARAHASHI et M. MURAKAMI, *J. Biochem.*, 48, 1960, p. 593.

(12) G. S. MARKS, R. D. MARSHALL, A. NEUBERGER et H. PAPKOFF, *Biochem. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 340.

(13) Valeurs obtenues par N. Chandrasekhav, National Institutes of Health, Bethesda, Md.

*(Institut de Chimie des Substances naturelles, Centre National de la Recherche Scientifique, Gif-sur-Yvette.)*

ENZYMOLOGIE. — *La semi-aldéhyde aspartique déshydrogénase de* Saccharomyces cerevisiæ. *Activation par le L-aspartate et le L-glutamate.* Note (*) de Mme **Huguette de Robichon-Szulmajster**, Mlle **Yolande Surdin** et M. **Youri Karassevitch**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Certaines propriétés de l'ASA-déshydrogénase de *Saccharomyces cerevisiæ* ont été étudiées, en particulier l'action du 2-mercaptoéthanol et l'activation de l'enzyme par le L-aspartate et le L-glutamate. La signification des résultats obtenus, quant à la structure et à la régulation de l'activité de cette enzyme, est discutée.

La semi-aldéhyde aspartique (ASA)-déshydrogénase est la seconde enzyme de la chaîne métabolique partant de l'acide aspartique et aboutissant, chez la levure, à la formation des deux acides aminés, thréonine et méthionine. Nous avons montré précédemment que, chez *S. cerevisiæ*, la première et la troisième enzymes de cette chaîne, aspartokinase et homosérine déshydrogénase respectivement, ne sont pas soumises à un système de régulation coordonnée. En effet, le principal répresseur et inhibiteur de l'aspartokinase est la thréonine [(1), (2)], tandis que le principal répresseur et inhibiteur de l'homosérine déshydrogénase est la méthionine (3).

Il était donc intéressant d'étudier les régulations métaboliques pouvant éventuellement se produire au niveau de l'ASA-déshydrogénase. Cette enzyme avait déjà été purifiée et étudiée par Black et Wright (4). Toutefois certaines propriétés qui n'avaient pas été décrites par ces auteurs sont apparues au cours de notre travail et font l'objet de la présente Note.

Les méthodes de culture, ainsi que la préparation des extraits acellulaires ont été décrites précédemment [(2), (3)]. L'activité de l'ASA-déshydrogénase catalysant la réaction réversible



$$\text{Aspartyl-phosphate} + \text{TPNH} \rightleftharpoons \text{ASA} + H_3PO_4 + \text{TPN}$$

est mesurée dans le sens de la formation d'aspartyl-phosphate selon Black et Wright (4) (*voir* légende du tableau I), en tampon diéthanolamine (DEA) 0,1 M, pH 8,6. Toutes les solutions des produits essayés ont été préalablement neutralisées au même pH. La comparaison des activités de différentes souches a été effectuée sur des extraits dialysés et débarrassés d'homosérine déshydrogénase par chauffage à 55° pendant 6 mn (3). L'étude des propriétés de l'enzyme a été effectuée à l'aide d'une préparation purifiée environ 10 fois (4). La fraction ainsi obtenue est dépourvue de toute activité parasite envers les différents substrats de la réaction.

*Effet du 2-mercapto-éthanol (2-ME).* — L'activité de l'enzyme native est légèrement augmentée (10-30 %), en présence de 2-ME $10^{-2}$ M et la présence de 2-ME $10^{-3}$ M est nécessaire pour assurer la conservation de l'enzyme à l'état congelé. Si, à partir d'une solution conservée de cette manière, on élimine le 2-ME par barbotage d'air, l'enzyme devient complètement inactive. Son activité peut alors être complètement restaurée par addition de 2-ME à la concentration de $10^{-2}$ M, tandis qu'à la concentra-

tion de $10^{-3}$ M, on obtient environ 50 % de l'activité maximale. En présence de cette concentration limitante de 2-ME, une inhibition d'environ 50 % est obtenue par une concentration de $10^{-4}$ M de parahydroxymercuribenzoate (pOHMB).

La présence de 2-ME protège très efficacement l'enzyme contre l'inactivation thermique. C'est ainsi qu'un chauffage à 65° pendant 5 mn (tampon DEA 0,1 M, pH 8,6) inactive complètement l'enzyme, tandis que l'activité reste inchangée si le chauffage est fait en présence de 2-ME $10^{-2}$ M. Dans les mêmes conditions, le phosphate, l'un des substrats de la réaction, à concentration saturante, ne permet de retrouver que 53 % de l'activité initiale (6) (*voir* tableau I).

TABLEAU I.

*Protection de l'AS 1-déshydrogénase contre l'inactivation thermique.*

| | Activité retrouvée. | Stimulation par L-aspartate (%). |
|---|---|---|
| Tampon | 0 | — |
| » + 2-ME | 100 | + 61 |
| » + $HK_2PO_4$ | 53 | + 57 |
| » + aspartate | 54 (*) | — |
| » + » + $HK_2PO_4$ | 52 (*) | - |
| Enzyme non chauffée | 100 | + 57 |

(*) Valeurs exprimées par rapport à l'activité stimulée.

(**) Une unité enzymatique est définie par la quantité d'enzyme donnant une variation de l'extinction à 340 mμ de $1.10^{-3}$.

Dans chaque cas, 10 μl, représentant 150 unités (**) d'enzyme purifiée, sont ajoutés rapidement à 440 μl de tampon DEA 0,1 M, pH 8,6, préalablement équilibré à 65° et contenant, selon les indications du tableau : 2-ME, $2.10^{-2}$ M; $PO_4HK_2$, $2.10^{-2}$ M; L-aspartate de K, $4.10^{-2}$ M. Le chauffage est maintenu à 65° pendant 5 mn, puis les tubes sont rapidement refroidis dans la glace. L'activité est ensuite mesurée sur des fractions aliquotes complétées de manière à ramener partout la composition suivante : DEA, 0,1 M, pH 8,6; 2-ME, $2.10^{-2}$ M; $PO_4HK_2$, $2.10^{-2}$ M; ASA, $2.10^{-3}$ M; TPN, $1.10^{-3}$ M; avec ou sans aspartate de K $4.10^{-2}$ M. La réaction est initiée par l'addition de TPN et la variation de l'extinction à 340 mμ est mesurée toutes les 30 s pendant 3 mn à 28°.

Ces observations conduisent à supposer que le maintien à l'état réduit de certains groupements —SH de l'ASA-déshydrogénase est indispensable à l'activité de cette enzyme.

*Effet du L-aspartate et du L-glutamate.* — Ces deux acides aminés, et seulement leur forme L, augmentent considérablement l'activité de l'enzyme. Les acides di- ou tricarboxyliques, succinate, malate, citrate sont inactifs. Les autres acides aminés sont inactifs ou inhibiteurs. L'activation obtenue varie selon les préparations mais peut atteindre, avec l'enzyme native, jusqu'à 400 %. Cet effet peut être supprimé par conservation de l'enzyme en absence de 2-ME (*voir* tableau II). Au contraire, le chauffage à 65° en présence de 2-ME $10^{-2}$ M, protège non seulement l'activité, mais également la capacité d'activation (*voir* tableau I).

On voit donc que le maintien de certains groupements —SH à l'état réduit est également nécessaire au maintien d'une forme activable de l'enzyme.

Le fait qu'il est possible d'obtenir des préparations différemment activables (*voir* tableau II) peut conduire à formuler deux hypothèses : 1° il existe deux enzymes distinctes, l'une activable, l'autre non; 2° une seule enzyme est présente qui possède deux sites distincts, l'un pour le substrat, l'autre pour l'activateur. La première hypothèse semble devoir être rejetée du fait de l'existence de mutants monogéniques entièrement dépourvus d'activité ASA-déshydrogénasique. D'autre part, l'activation due à l'aspartate et au glutamate est de nature non compétitive vis-à-vis du substrat aminé, ce qui rend très probable l'existence de deux sites distincts.

TABLEAU II.

*Influence de la conservation de l'enzyme sur sa capacité d'activation par le L-glutamate.*

| Activité sans glutamate = 100. | Activité en présence de L-glutamate $4.10^{-2}$ M. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Souche 4094-B (*). | | Souche JD 144 (**). | |
| | Prép. I. | Prép. II. | Prép. I. | Prép. II. |
| Enzyme native | 380 | 284 | 100 | 175 |
| Après 2 jours à —30° | 230 | 125 | 100 | 135 |
| Après barbotage d'air à 0° | 200 | | – | – |
| Puis 2 jours à —30° | 115 | – | | – |

Les activités enzymatiques sont mesurées comme précédemment (légende du tableau I).
(*) 4094-B : souche haploïde $ad_2$, $ur_1$ employée pour les études précédentes [(1), (2), (3)].
(**) JD 144 : mutant haploïde $ad_2$, $th_6$ ne possédant pas d'homosérine déshydrogénase.

Nous avons récemment étudié l'inactivation différentielle de ces deux sites présumés, dans des conditions (absence de 2-ME, lequel est ajouté après différents temps d'incubation) qui conduisent, en 3 mn, à une perte complète de la capacité d'activation par le glutamate, alors que 50 % de l'activité est maintenue. Au contraire, il ressort des expériences d'inactivation par chauffage (*voir* tableau I) que le phosphate (en absence de 2-ME) protège plus efficacement le site d'activation que le site d'activité proprement dit.

L'ensemble de ces observations nous a amenés à supposer l'existence de plusieurs états moléculaires de l'enzyme, par modification soit de la structure tertiaire, soit de la structure quaternaire. Une expérience préliminaire au cours de laquelle un mélange d'enzyme activable et d'enzyme « désensibilisée » (non activable) a été centrifugé à grande vitesse dans un gradient de saccharose, a permis de mettre en évidence une différence marquée entre les vitesses de sédimentation des deux formes de l'enzyme.

Ces résultats sont à rapprocher d'un autre cas d'activation récemment décrit par Vagelos et coll. (7) dans lequel la carboxylase de l'acétyl-coenzyme A est spécifiquement activée par le citrate, la forme activée ayant une vitesse de sédimentation bien plus grande que celle de l'enzyme non activée.

Est-il possible d'attribuer un sens physiologique à la stimulation de l'ASA-déshydrogénase par l'aspartate ?

L'équilibre de la réaction catalysée par l'aspartokinase est en faveur de la formation d'ATP et non d'aspartyl-phosphate (4) ce qui peut conduire à l'accumulation d'aspartate *in vivo*.

La capacité de l'ASA-déshydrogénase d'être activée par l'aspartate devrait permettre de déplacer l'équilibre de la réaction catalysée par l'aspartokinase dans le sens biosynthétique. Dans ces conditions, le glutamate devrait être considéré comme un analogue de l'aspartate.

A ce mécanisme doivent s'ajouter les mécanismes de régulation par répression et rétrocontrôle déjà décrits [(1), (2), (3)] et ceux qui seront étudiés dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) E. R. Stadtman, G. N. Cohen, G. Le Bras et H. de Robichon-Szulmajster, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2033.

(2) H. de Robichon-Szulmajster et D. Corrivaux, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(3) Y. Karassevitch et H. de Robichon-Szulmajster, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(4) S. Black et N. G. Wright, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 39.

(5) Nous avons vérifié, à l'aide d'un mutant ne possédant pas d'homosérine déshydrogénase, que ce chauffage ne modifie ni l'activité, ni les propriétés de l'ASA-déshydrogénase que nous avons étudiées.

(6) La protection par le second substrat, le semi-aldéhyde aspartique, n'a pu être essayée, celui-ci se trouvant détruit dans ces conditions de chauffage.

(7) P. R. Vagelos, A. W. Alberts et D. B. Martin, *J. Biol. Chem.* (sous presse).

(*Laboratoire d'Enzymologie du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 8 AVRIL 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 17 avril au lieu du lundi 15.

## CORRESPONDANCE.

M. **Jean André** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux en 1962.

L'Académie est informée du 3e **Congrès de l'Association française de calcul et de traitement d'information** (**AFCALTI**) qui se réunira à Toulouse, du 14 au 17 mai 1963.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Raymond Jancel intitulé : *Les fondements de la mécanique statistique classique et quantique*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le volume XIII du *Traité de physique théorique et de physique mathématique*, ouvrages réunis par M. Jean-Louis Destouches.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Pierre-Paul Grassé** :

*Entomologie appliquée à l'agriculture.* Traité publié sous la direction de Alfred S. Balachowsky. Tome I. *Coléoptères.* Second volume : *Phytophagoidea* (suite et fin) (*Chrysomelidæ, Curculionidæ, Attelabidæ, Scolytidæ et Platypodidæ*).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *L'organisation européenne de la recherche spatiale*, par Pierre Auger.

2° Monographies de physiologie causale. III. *Physiologie et industrie*, par Lucien Brouha.

3° *Contribution aux déterminations théoriques des constantes d'écran en résonance magnétique nucléaire*, par Mlle Françoise Cabaret (Thèse, Paris) (Développement de Notes parues dans les *Comptes rendus*).

4° Rolf Hesse. *The crystal structure of copper (I) diethyldithiocarbamate and its interpretation. An application of chemical topology* (Thèse, Uppsala).

5° *A study of the pressure dependence of the partial specific volume of macromolecules in solution by compression measurements in the range* 1-8000 *atm.* Inaugural dissertation by Gösta R. Andersson.

6° Wilhelm Siegmund Feldberg. *A pharmacological approach to the brain from its inner and outer surface.* Evarts Graham memorial lectures, 1961.

7° Traian Sălăgean. *Fenomene fizice și metalurgice la sudarea cu arcul electric a otelurilor.*

8° Gh. Bombiță. *Contributii la corelarea eocenului epicontinental din R. P. Romînă.*

9° Călin Adrian Vasilescu, Pericle Svoronos și Victor Pimsner. *Exploatarea ratională a gazelor naturale.*

10° Ștefan Gh. Nicolau, Laurian Bălus. *Precancerul pielii.*

11° Rosette Fernandes. *Notas sobre a flora de Portugal.* IX.

12° Institut français de Pondichery. *Travaux de la section scientifique et technique.* Tome I, nos 1, 4; Tome II; Tome III, noe 1, 2; Tome IV, no 1; Tome V.

13° Académie des sciences d'Azerbaïdjan; Section des sciences agronomiques. *Neftjanye oudobrenija i stimouljatory (Engrais et stimulants d'origine pétrolifère).*

14° Id. Institut de géologie Goubkin. R. N. Abdoullaev, Ch. A. Azizbekov, M. A. Kachkaï, G. I. Kerimov, M. A. Moustafabeïli, I. N. Sitkovskiï, E. Ch. Chikhalibeïli. *Metallogenija Azerbaïdjana* (*Métallogénie d'Azerbaïdjan*).

15° Izvestija Akademii nauk S. S. S. R. Otdelenie tekhnitcheskikh nauk. *Energetika i transport.* I.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
### DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

VIROLOGIE. — *Étude morphologique du virus rabique des rues en culture de tissu.* Note (*) de MM. **Pascu Atanasiu**, **Pierre Lépine**, Mlle **Jacqueline Sisman**, M. **Charles Dauguet** et Mlle **Madeleine Wetten**.

Une souche de virus de rage des rues inoculée sur culture de tissu est étudiée au microscope électronique par la technique des coupes ultrafines et, après concentration et purification partielle, par la coloration négative. Les deux techniques ont montré la présence de particules virales polymorphes arrondies ou allongées et de structure complexe dont la taille répond aux données classiques.

Nous avons rapporté (1) les premiers résultats d'une étude sur la multiplication, la cytolyse et la purification partielle d'une souche de rage des rues cultivée sur une cellule de lignée continue : B. H. K. 21 Cl 13 [Macpherson et Stoker (2)].

Dans le présent travail, nous étudions l'aspect morphologique électronique des coupes ultrafines et du virus partiellement purifié examiné après coloration par la méthode négative (3).

*Culture, récolte et concentration du virus.* — La méthode de culture est celle précédemment décrite (1). Les changements de milieu ayant lieu tous les 4 ou 5 jours, on récolte entre le 8e et le 12e jour le liquide surnageant destiné à être concentré : les cellules sont alors fixées à l'acide osmique après lavage et servent à la préparation de coupes ultrafines. La concentration, accompagnée de purification partielle du liquide surnageant, est opérée par ultracentrifugations fractionnées selon la technique décrite. Les produits sont titrés sur souris : on ne conserve pour l'étude morphologique que les liquides titrant de $10^{7,5}$ à $10^{8,5}$ $DL_{50}$ souris pour 0,03 ml. L'identification du virus est faite, pour les liquides par la neutralisation au moyen d'un immunsérum, et pour les cultures de tissu par les anticorps fluorescents (*fig.* 8). Des cultures-témoin non inoculées sont traitées de la même manière.

*Examen au microscope électronique.* — Le liquide surnageant de la dernière centrifugation est mélangé à parties égales avec une solution d'acide phosphotungstique (sol. à 2 %, pH 7). On procède de même pour les liquides surnageants témoins. Après un contact de 1 à 2 mn, les liquides à étudier sont répartis sur des membranes porte-objets en carbone. D'autre part, les cellules infectées et les cellules témoin sont lavées et fixées à 4°C dans l'acide osmique à 1 % tamponné à pH 7,2 (tampon véronal) pendant 1 h. Les inclusions sont faites soit dans le métacrylate, soit dans l'épon. Nous rapportons ici les résultats de nos observations sur des cellules

incluses au métacrylate, par la méthode classique. Toutes les coupes sont colorées par l'acétate d'uranyl à 5 % pendant 3 mn et examinées au microscope Siemens E. M. U. à 80 kV.

*Résultats*. — Les coupes de cellules infectées et de cellules-témoin sont étudiées comparativement (*fig.* 1 et 2). Dans le cytoplasme des cellules infectées on trouve plus de granulations osmophiles que dans les cellules-témoin; on y observe, d'autre part, des vacuoles, des mitochondries dégénérées et des particules d'aspect viral. Ces particules, isolées ou groupées, présentent une forme assez particulière, allongée ou arrondie avec une zone centrale de plus faible densité. Dans le cytoplasme des cellules infectées, on trouve des inclusions spécifiques et des zones dépourvues de structure, à la périphérie desquelles il y a souvent des particules qui se détachent de la membrane (*fig.* 3 et 4). Suivant l'incidence de la coupe ces particules revêtent une taille et une forme différentes. Les particules de section circulaire ont un diamètre de 66 m$\mu$; celles de forme allongée ont, pour le même diamètre, une longueur de 157 à 180 m$\mu$ (*fig.* 6 et 7). Au microscope à fluorescence la localisation du virus est mise en évidence par les anticorps fluorescents intracytoplasmiques qui se fixent à la périphérie des membranes des corps d'inclusion et des membranes cellulaires (*fig.* 8). Aux plus forts grossissements électroniques les corpuscules apparaissent avec une fine membrane externe et une membrane interne plus épaisse entourant un contenu central. Il semble que ces membranes ne soient pas toujours continues, et sur certains corpuscules elles s'interrompent à une extrémité laissant apparaître un orifice (*fig.* 6). Le virus concentré, partiellement purifié et coloré, se présente de même sous une forme arrondie ou en bâtonnets. On rencontre également des corpuscules en forme de croissants ou de virgules (*fig.* 9). Leur taille varie entre 116 m$\mu$ pour les formes arrondies et 175 à 90 m$\mu$ pour les corps bacilliformes. La double membrane est nettement visible et, à un fort grossissement (*fig.* 10) on peut constater que la membrane fine, vue en coupe,

EXPLICATION DES FIGURES.

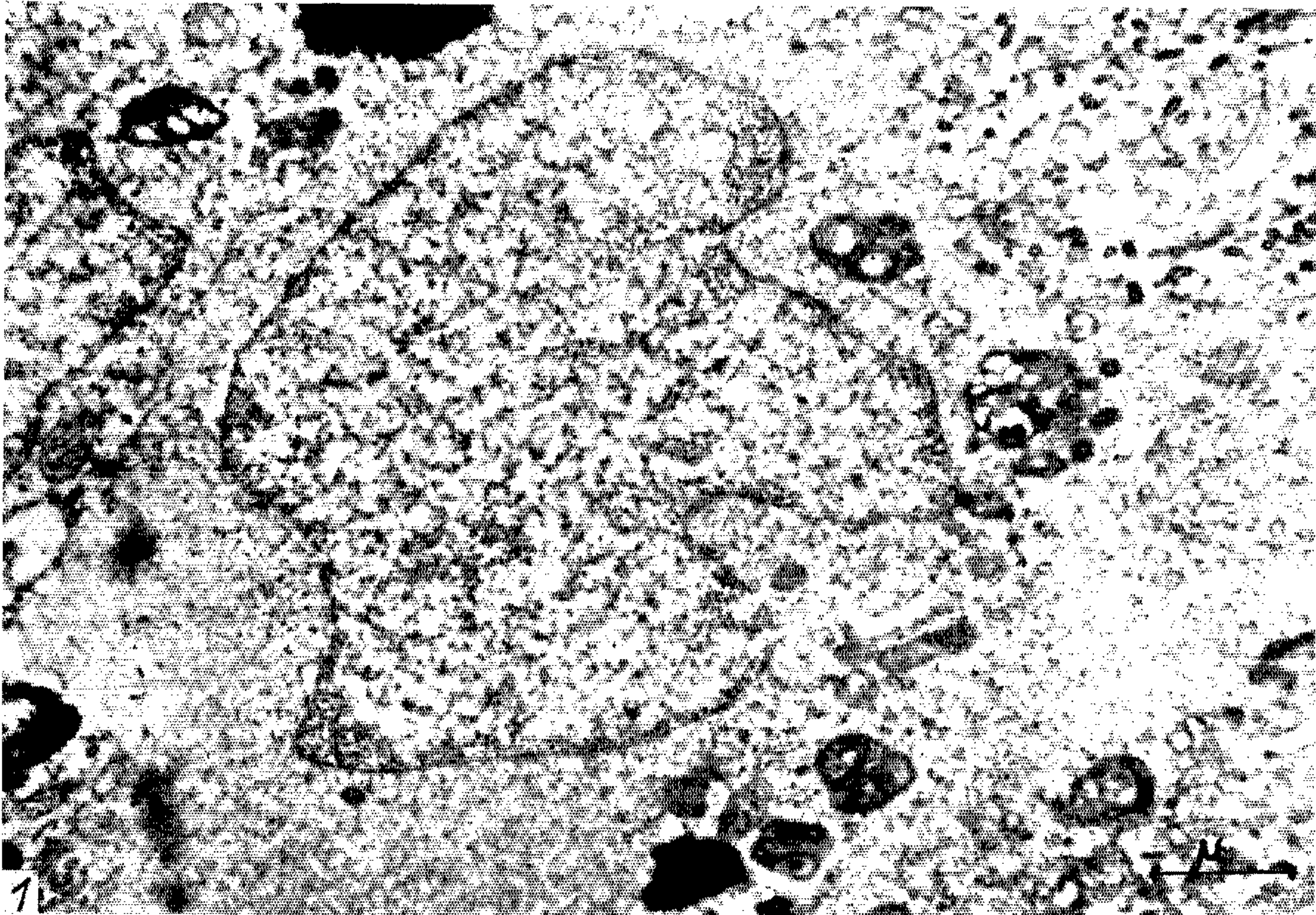
Fig. 1. — Cellules B. H. K. 21 Cl 13 infectées par le virus de la rage des rues (aspect au 10e jour). Présence dans le cytoplasme de particules rondes ou allongées, isolées ou groupées. (G × 17 500.)

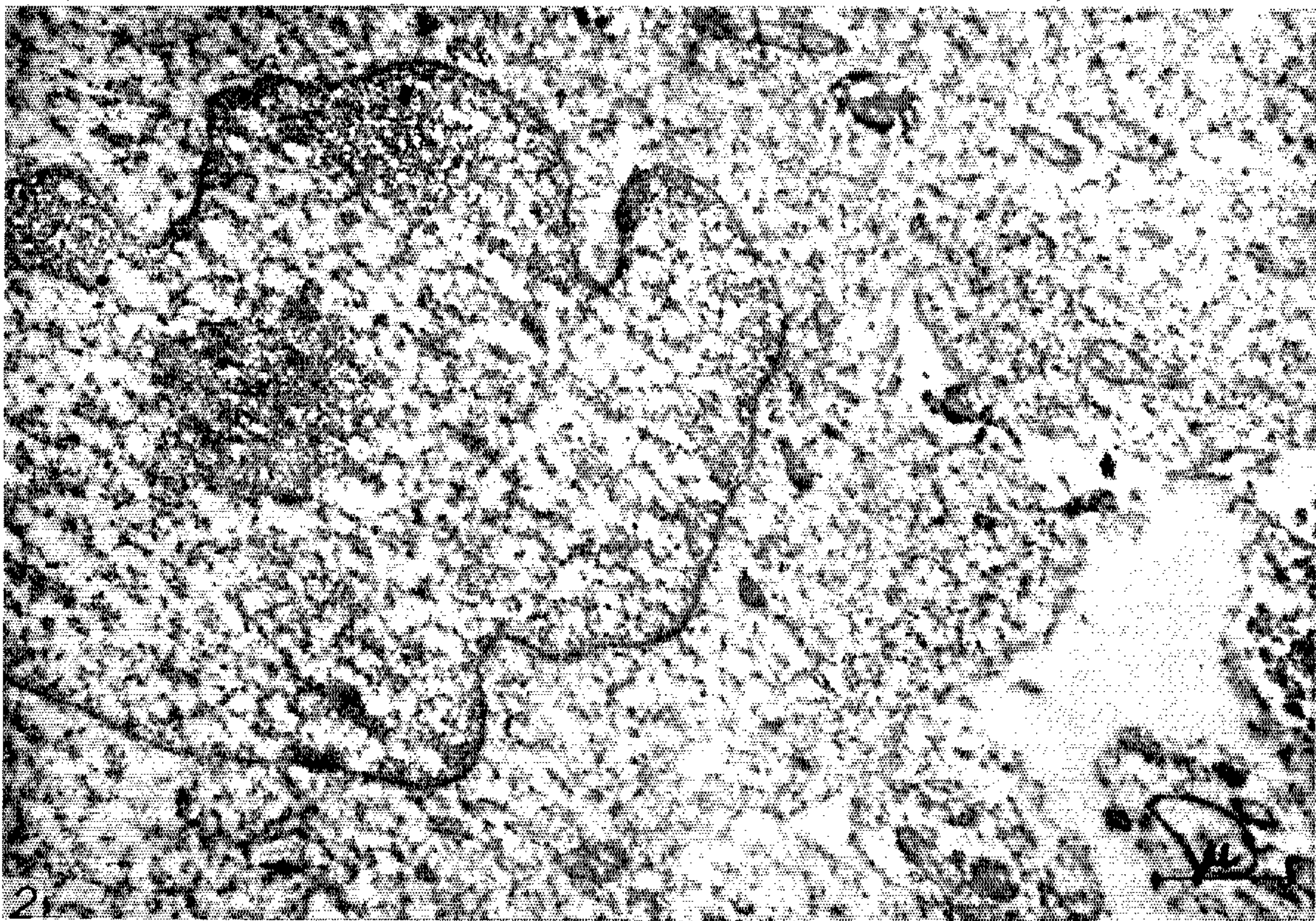
Fig. 2. — Témoins : vue d'ensemble d'un groupe de cellules B. H. K. 21 non infectées. (G × 17 500.)

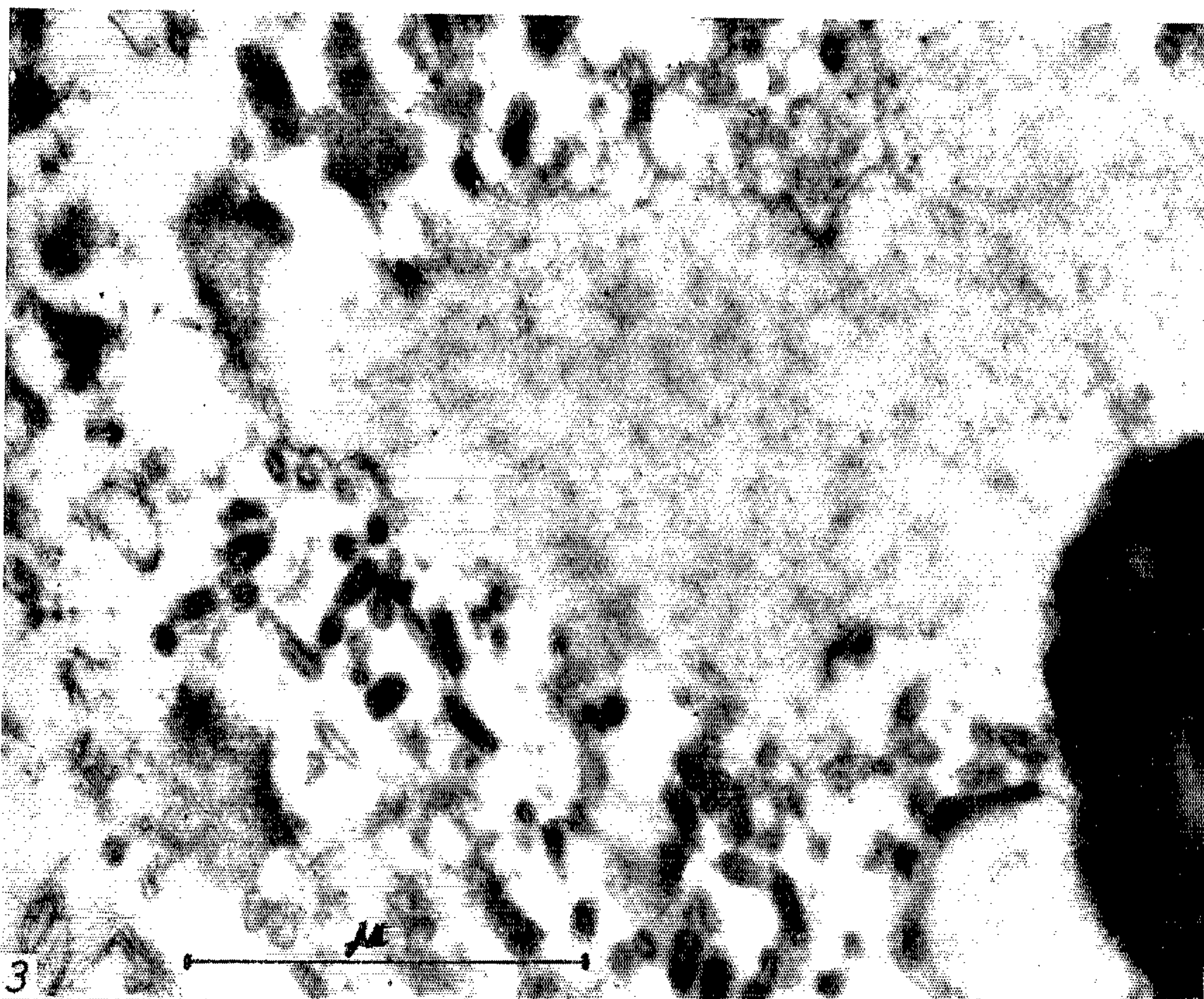
Fig. 3. — On observe dans le cytoplasme, à la limite d'une zone dépourvue de structure une prolifération de particules virales dont la forme ronde ou allongée est fonction de l'incidence de la coupe. (G × 50 000.)

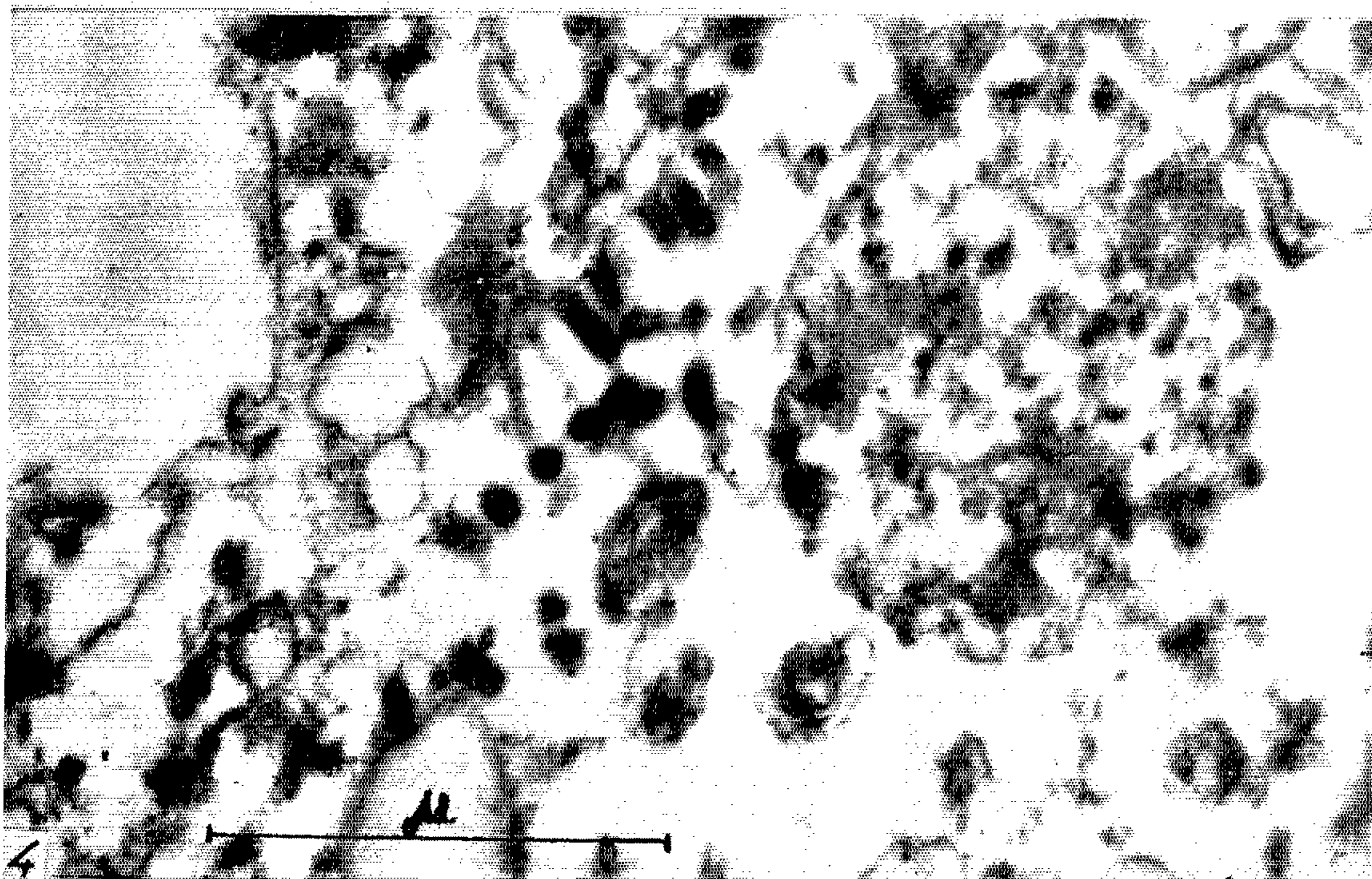
Fig. 4. — Cytoplasme d'une cellule très atteinte (vacuoles, mitochondries abimées); on assiste à la formation de particules virales à partir de membranes. (G × 50 000.)

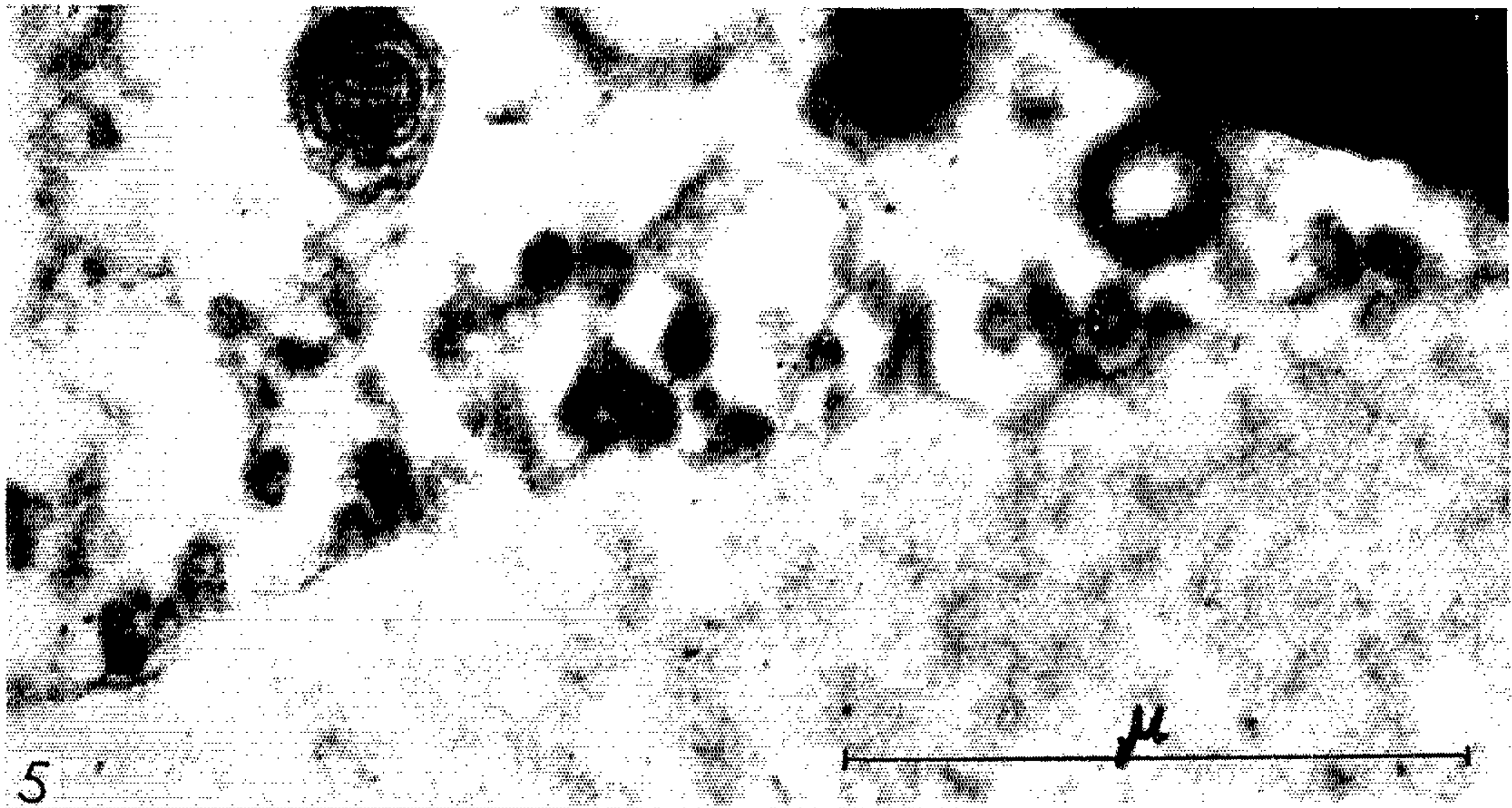
MM. Pascu Atanasiu, Pierre Lépine, M^lle Jacqueline Sisman,
M. Charles Dauguet et M^lle Madeleine Wetten.

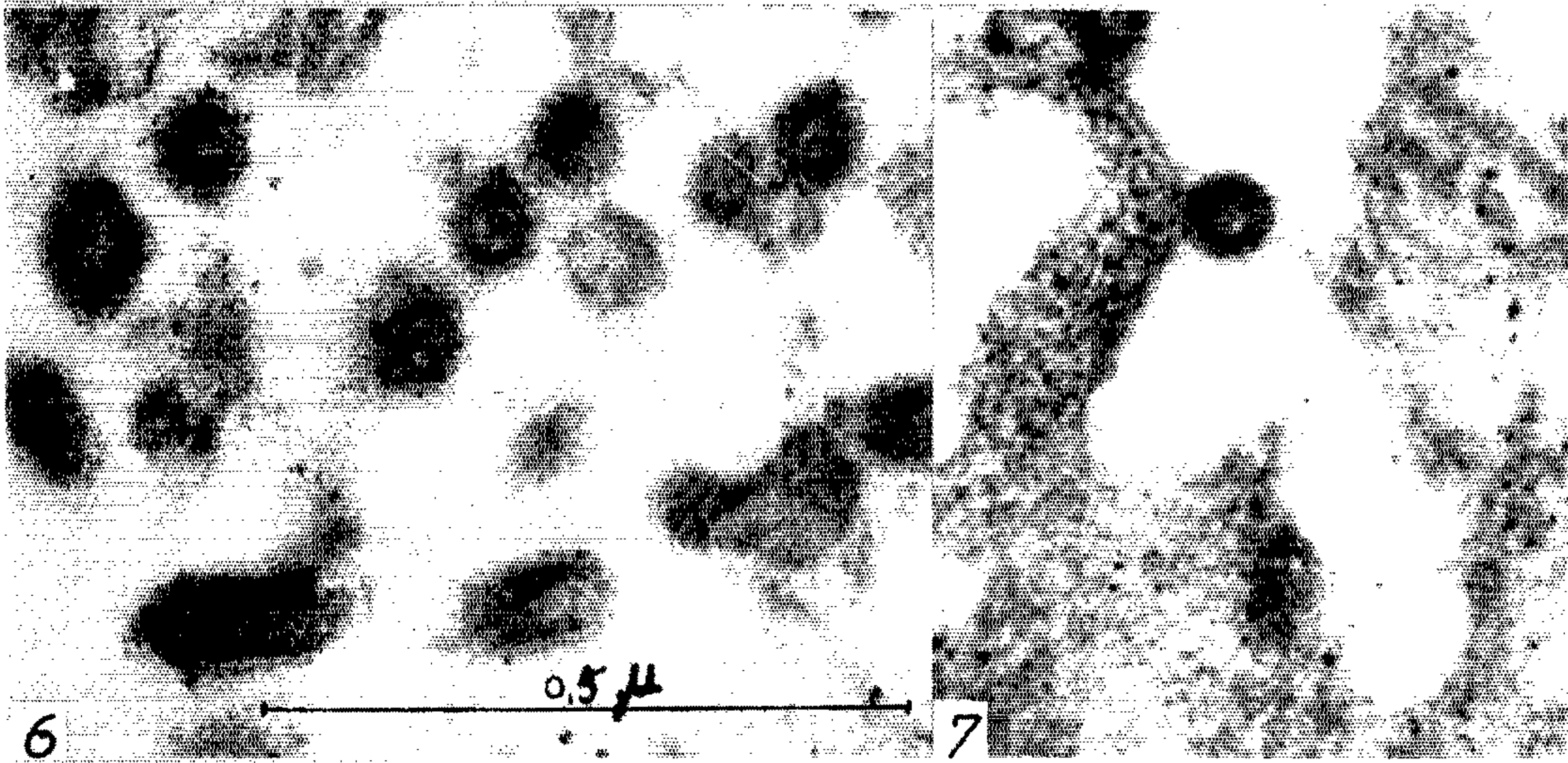


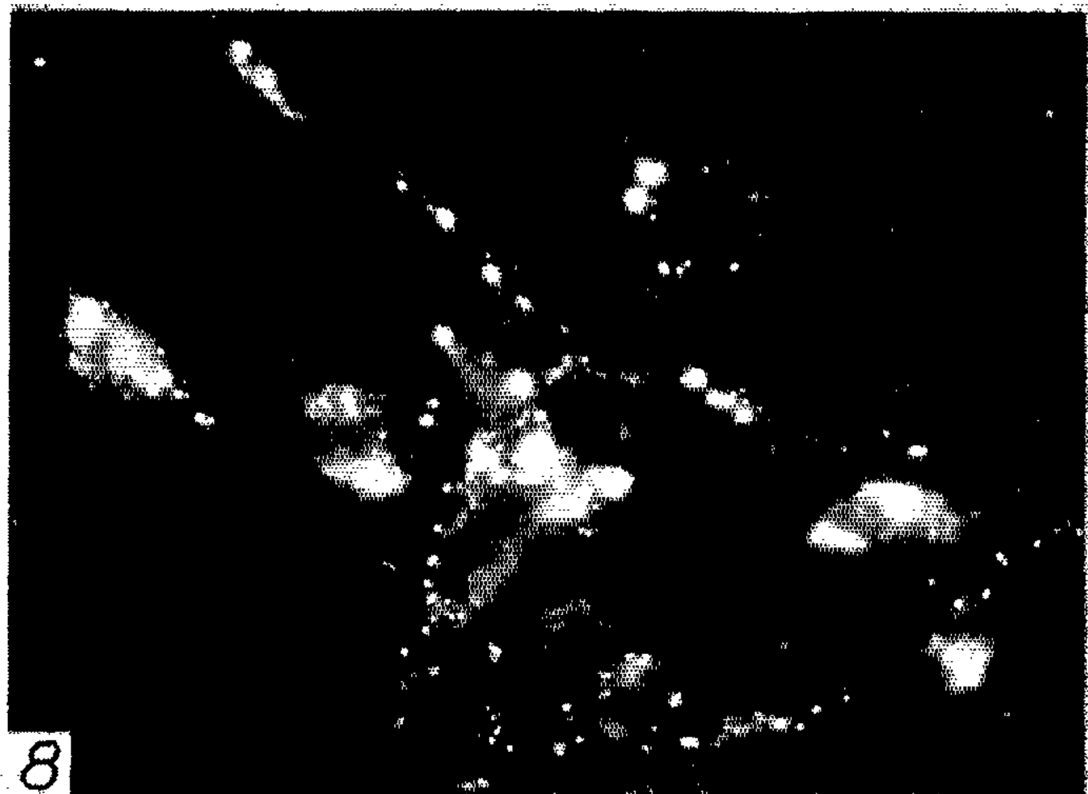



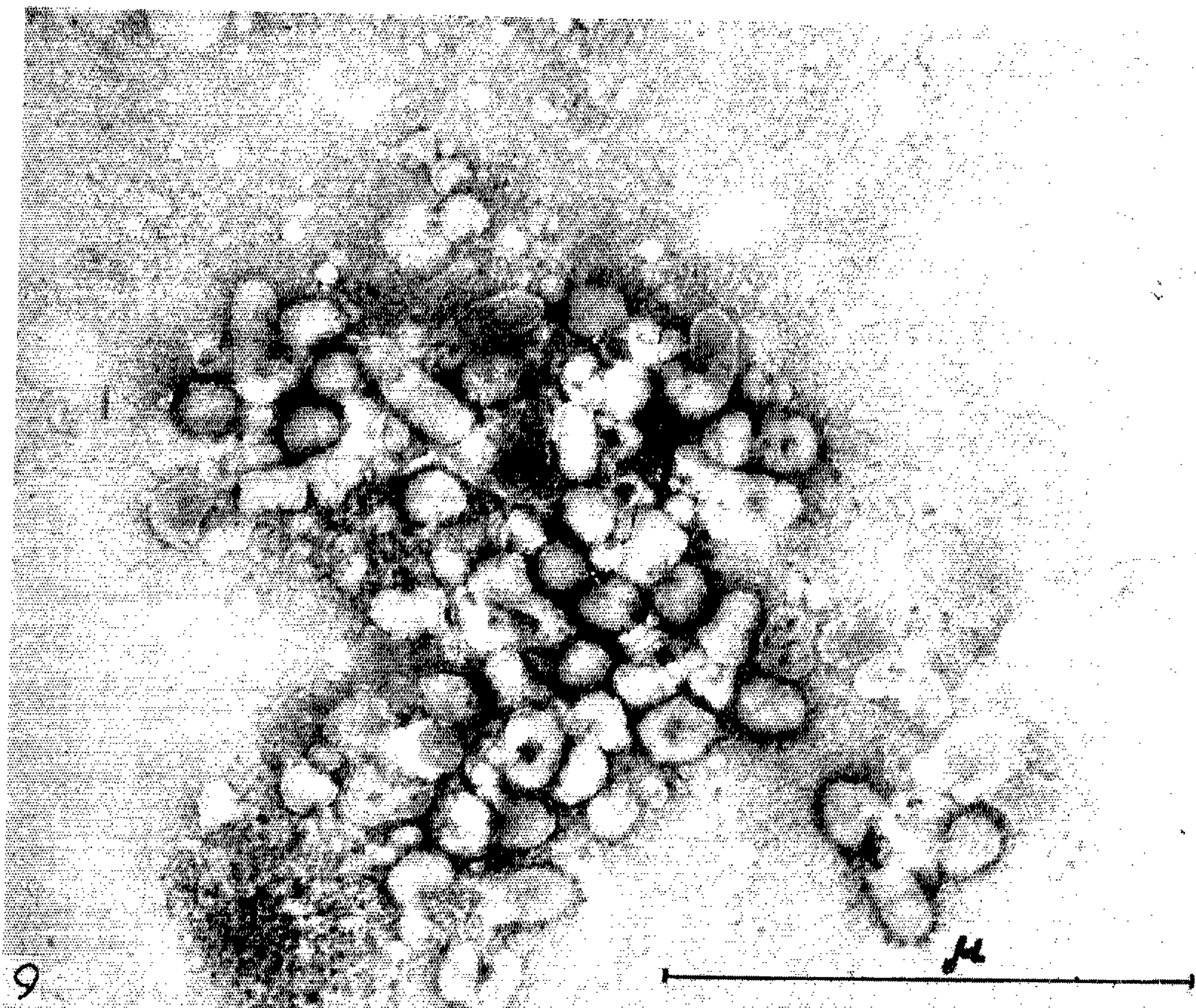

3
μ

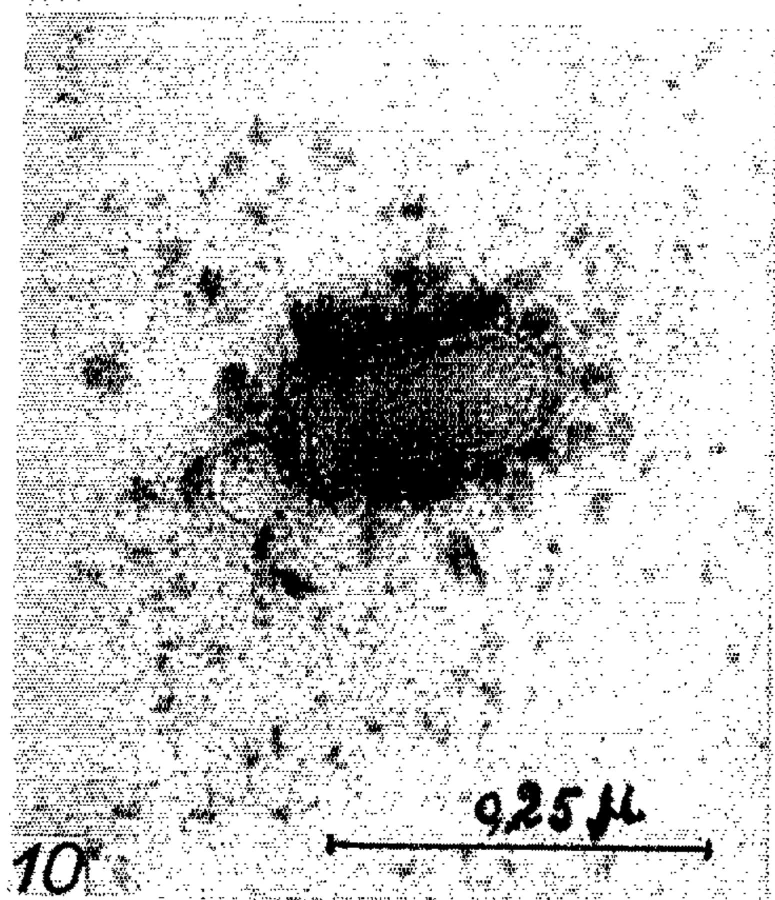

4
μ


5
μ


6
0,5 μ
7


8


9
μ


10
0,25 μ

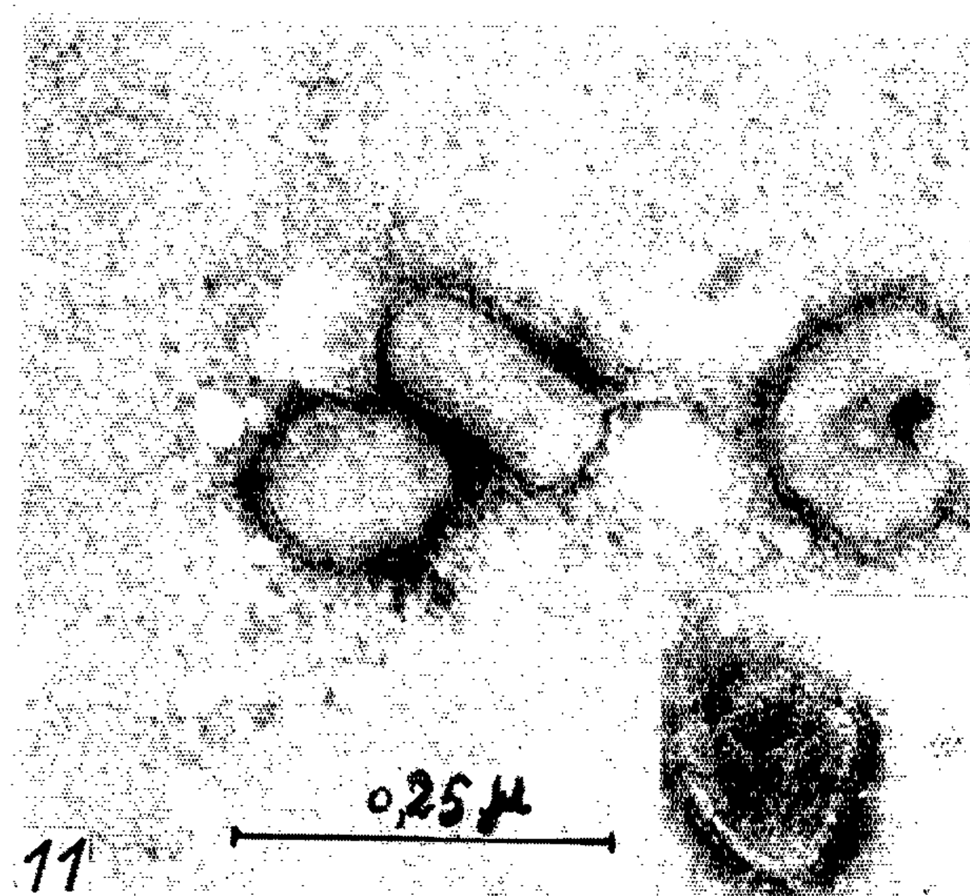

11
0,25 μ

Fig. 5. — A la limite d'une zone à structure intracytoplasmique amorphe se détachent des particules virales de forme et de taille différentes. (G × 60 000.)

Fig. 6. — Dans le cytoplasme : au sein d'un groupe de corpuscules on observe en bas à gauche, un corpuscule de forme allongée dont une extrémité est aplatie et l'autre arrondie; en bas à droite, un corpuscule dont un reste de la membrane fine présente des condensations régulières, probablement des capsomères. (G × 120 000.)

Fig. 7. — Corpuscules isolés : à noter la forme ronde (coupe transversale), la double membrane, la faible densité centrale. (G × 120 000.)

Fig. 8. — Un ensemble de cellules infectées (6e jour) colorées aux anticorps fluorescents montre la richesse en antigène spécifique à l'intérieur du cytoplasme et à la périphérie des cellules. (G × 400.)

Fig. 9. — Vue d'ensemble après coloration négative d'un champ de particules virales partiellement purifiées. On retrouve la forme allongée du virus, la forme ronde avec affaissement central. Toutes présentent la double membrane. (G × 60 000.)

Fig. 10 et 11. — Corpuscules isolés, ronds ou allongés. *En bas à droite* un corpuscule isolé légèrement détérioré; on remarque les capsomères, la capside et une ébauche de structure interne du nucléoïde. (G × 120 000.)

est formée des capsomères alors que la membrane plus épaisse représente la capside. On peut entrevoir également une ébauche de structure de l'acide nucléique dans le nucléoïde (*fig.* 11, corpuscule *en bas à droite*).

Récemment Matsumoto (4) a vu, dans des coupes ultrafines de cerveau de souris, les formes allongées et la double membrane que nous avons retrouvée à l'examen de nos cultures de tissus. Almeida et coll. (5) ont étudié le virus à partir de cultures de tissus et de cerveaux de souris après congélation et coloration négative; ils ont décrit surtout la partie centrale du virus, le débobinage de l'acide nucléique et la membrane.

Nos observations faites sur un virus des rues bien adapté à la culture de tissu et obtenu à forte concentration montrent la forme du virion rabique dans les cellules en culture et son aspect après purification. La mensuration des particules correspond aux dimensions admises pour le virus d'après les méthodes physiques (filtration, centrifugation) et révèle la complexité de structure du virion.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) P. Atanasiu, P. Lépine et P. Dighe, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1415.
(2) I. Mc Pherson et M. Stoker, *Virology*, 16, 1962, p. 148.
(3) S. Brenner et R. W. Horne, *Biochem. Biophys. Acta.*, 34, 1959, p. 103.
(4) S. Matsumoto, *Virology*, 17, 1962, p. 198.
(5) J. D. Almeida, A. F. Howatson, L. Pinteric et P. Fenje, *Virology*, 18, 1962, p. 147.

(*Institut Pasteur, Service des Virus.*)

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

### ALGÈBRE. — *Sous-modules compléments dans un* A-*module* M. Note (*) de M. Guy Renault, présentée par M. Henri Villat.

A étant un anneau non nécessairement commutatif, on étudie les sous-modules compléments dans un A-module M, et l'on donne diverses propriétés des A-modules M tels que l'intersection de deux sous-modules compléments dans M soit un sous-module complément.

1. Notations et définitions principales. — Soit A un anneau unitaire; on dit qu'un A-module M est *extension essentielle* d'un sous-module N, si pour tout sous-module P non nul de M, $P \cap N$ est différent de (o); on sait que tout module M est plongé dans une extension essentielle maximale de M qui est un A-module injectif appelé *enveloppe injective* de M et qui sera noté E (M).

Définition. — Soit N un sous-module de M et soit X un sous-module de M pour lequel $X \cap N = (o)$, X étant maximal pour cette propriété; X sera appelé un *sous-module complément relatif de* N et l'on appellera *sous-module complément* dans M, un sous-module X pour lequel il existe un sous-module N dont X est complément relatif.

2. Relations entre les sous-modules compléments dans M et les sous-modules injectifs de E (M). — Nous voulons rattacher la notion de sous-module complément dans un A-module M à celle de sous-module injectif de E (M) et en déduire en particulier des propriétés des sous-modules compléments minimaux (resp. maximaux). De façon précise, on a :

Théorème 1. — *Pour qu'un sous-module* X *de* M *soit un sous-module complément dans* M, *il faut et il suffit que* X *soit la trace sur* M *d'un sous-module injectif de* E (M).

On a d'autre part les propriétés générales suivantes :

Proposition 1. — *Soit* X *un sous-module de* M *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) X *est un sous-module complément dans* M.

(ii) *Quels que soient* $M_0$ *et* N, *sous-modules de* M *contenant* X, *avec* $M_0$ *extension essentielle de* N, *alors* $M_0/X$ *est extension essentielle de* N/X.

Soit B l'anneau des endomorphismes de E (M) et $\Lambda_S$ l'idéal à gauche des endomorphismes de B annulant un sous-module S de E (M). On a :

Proposition 2. — *Pour que* X *soit un sous-module complément dans* M, *il faut et il suffit qu'on ait* $\Lambda_X = B_P + \Lambda_M$ *où* P *est un endomorphisme idempotent de* E (M).

On déduit les résultats suivants :

Théorème 2. — *Soit* M *un* A-*module et* X *un sous-module de* M. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) X *est un sous-module complément minimal.*

(ii) X *est un sous-module complément co-irréductible* [*i. e.* (o) *est* $\cap$-*irréductible dans* X].

On voit aisément que si M est tel que E (M) soit somme directe d'un nombre fini $n$ des sous-modules injectifs et indécomposables, alors les chaînes maximales de sous-modules compléments dans M ont pour longueur $n$. Ces derniers résultats répondent à une question posée dans ([1]). [*cf.* également ([5]), p. 202].

Théorème 3. — *Soit* X *un sous-module complément maximal dans* M, *alors* E (M/X) *est isomorphe à un sous-module injectif et indécomposable de* E (M) *et* X *est un sous-module* $\cap$-*irréductible minimal de* M.

3. Définition et étude d'un sous-module particulier du A-module M. — Soit M un A-module; nous allons montrer qu'il existe un sous-module $\Gamma$ (M) de M, tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans $\Gamma$ (M) soit un sous-module complément.

On considère l'ensemble B′ des endomorphismes essentiels $\varphi$ de E (M) satisfaisant aux propriétés suivantes :

(i) il existe un A-module injectif K tel que $\ker\varphi = K \oplus H$;

(ii) $\varphi[E(M)] \subset K$.

On pose

$$\Gamma(E) = \bigcap_{\varphi \in B'} \ker\varphi \qquad \text{et} \qquad \Gamma(M) = M \cap \Gamma(E).$$

Théorème 4. — *L'intersection de deux sous-modules compléments dans* $\Gamma$ (M) *est un sous-module complément dans* $\Gamma$ (M).

Cette dernière propriété permet de donner la caractérisation suivante :

Théorème 5. — *Soit* E *un* A-*module injectif, pour que* E *soit égal à* $\Gamma$ (E) *il faut et il suffit que l'intersection de deux sous-modules injectifs de* E (M) *soit un sous-module injectif.*

On peut généraliser ce résultat de la façon suivante : soit P un sous-module quasi injectif ([2]) essentiel dans E (M) tel que l'intersection de deux sous-modules compléments dans P soit un sous-module complément; alors $P \subset \Gamma(E)$.

*Exemple.* — Considérons le **Z**-module **Q/Z** : on a $\Gamma(\mathbf{Q}/\mathbf{Z}) = \mathbf{Q}/\mathbf{Z}$; soit C (**Q/Z**) le cœur ([1]) de ce module, on a $C(\mathbf{Q}/\mathbf{Z}) = \bigoplus_p \mathbf{Z}(1/p)/\mathbf{Z}$, où $p$ parcourt l'ensemble des nombres premiers.

Nous allons étudier les sous-modules compléments dans un A-module M ayant la propriété définie par le théorème 4, et donner diverses caractérisations de ces modules.

Théorème 6. — *Soit* M *un* A-*module*; *les conditions suivantes sont équivalentes*;

*a. l'intersection de deux sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément*;

*b. pour que* X *sous-module de* M *soit un sous-module complément, il faut et il suffit qu'il vérifie la propriété suivante :*

(I) $x \notin X \Rightarrow$ *il existe* $a \in A$ *avec* $ax \neq 0$ *tel que* $Aax \cap X = (0)$;

*c. toute intersection de sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément*;

*d. pour tout sous-module* X *de* M *il existe un plus petit sous-module complément* $\overline{X}$ *contenant* X, *et alors l'application* $X \to \overline{X}$ *est une application de fermeture.*

On appellera *sous-module fermé,* un sous-module X qui vérifie (I).

Deux sous-modules N et N′ de M seront dits équivalents ($N \rho N'$) s'ils ont même ensemble de sous-modules compléments relatifs.

Théorème 7. — *Soit* M *un* A-*module*; *les conditions suivantes sont équivalentes*;

*a. l'intersection de deux sous-modules compléments dans* M *est un sous-module complément*;

*b. pour tout sous-module* P *de* M *on a la relation*

$$N \rho N' \Rightarrow (N + P) \rho (N' + P).$$

Soit $x$ un élément de M, Ann $(x)$ désignera l'annulateur de $x$, et $A_s$ désignera d'autre part le A-module à gauche défini par A.

Proposition 3. — *Soit* M *un* A-*module et* X *un sous-module complément dans* M *non fermé*; *soit* X′ *un complément relatif de* X, *il existe un élément* $x$ *non nul de* X′ *tel que* Ann $(x)$ *soit essentiel dans* $A_s$.

Nous allons donner une caractérisation des A-modules M du type précédent ne faisant pas intervenir explicitement les sous-modules compléments.

Théorème 8. — *Soit* M *un* A-*module, les propriétés suivantes sont équivalentes :*

*a. il existe deux sous-modules compléments dans* M *dont l'intersection n'est pas un sous-module complément*;

*b. il existe deux éléments* $x$ *et* $y$ *non nuls de* M *tels que :*

(i) $Ax \cap Ay = (0)$;

(ii) $A_s/\text{Ann}\,(x+y)$ *est extension essentielle de* $\text{Ann}\,(x)/\text{Ann}\,(x+y)$.

De ce théorème on déduit les conséquences suivantes :

Proposition 4. — *Soit* M *un* A-*module et* F *la famille des sous-modules* $(X_i)_{i \in I}$ *de* M *ayant la propriété suivante : Pour tout* $i \in I$ *l'intersection de deux sous-modules compléments dans* $X_i$ *est un sous-module complément*; *alors* F *est un ensemble inductif.*

On déduit du théorème précédent que A est semi-simple équivaut à : pour tout A-module M, l'intersection de deux sous-modules compléments dans M est un sous-module complément.

Cette étude directe des sous-modules compléments permet de compléter les résultats de Johnson (3) sur les A-modules dont le sous-module singulier est nul et l'on peut montrer que si le A-module $A_S$ est tel que le sous-module singulier est nul, alors les sous-modules compléments dans $A_S$ sont les fermés obtenus à partir d'une localisation (4).

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) L. Lesieur et R. Croisot, *Cœur d'un module* (*Séminaire Dubreil-Pisot*, 14, 1960-1961).

(2) R. E. Johnson et E. T. Wong, *J. London Math. Soc.*, 36, 1961.

(3) R. E. Johnson, *Trans. Amer. Mat. Soc.*, 84, 1957, p. 523-544.

(4) P. Gabriel, *La localisation dans les anneaux non commutatifs* (*Séminaire Dubreil-Pisot*, 13, 1959-1960, n° 2).

(5) A. W. Goldie, *Proc. London Math. Soc.*, 10, 1960, p. 201-220.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorème de trace et applications.* Note (*) de M. **Pierre Grisvard**, transmise par M. Jean Leray.

Étude des traces des fonctions à valeurs dans des domaines de puissances fractionnaires d'un (ou plusieurs) générateur infinitésimal de semi-groupe.

1. Définitions. — On donne E espace de Banach et $t \to G(t)$ semi-groupe d'opérateurs, continu et borné dans E. On note A le générateur infinitésimal de domaine D (A)

$$D(A^k) = \{ e \in D(A) \mid Ae \in D(A), \ldots, A^{k-1}e \in D(A) \};$$
$$W^m_{p,\alpha} = H^m_{p,\alpha} = \{ u \mid t^\alpha u^{(j)}(t) \in L^p_+(D(A^{m-j})), j = 0, 1, \ldots, m \} \quad (^1).$$

On introduit les espaces intermédiaires entre $W^{m+1}_{p,\alpha}$ et $W^m_{p,\alpha}$ :

*a.* Utilisant la méthode réelle [(2), (3)], on pose

$$W^s_{p,\alpha} = S(p, \theta, W^{m+1}_{p,\alpha}; p, \theta - 1, W^m_{p,\alpha}) \qquad \text{pour} \quad s = m + 1 - \theta \in ]m, m+1[;$$

*b.* Utilisant la méthode complexe [(4), (5)], on pose

$$H^s_{p,\alpha} = [W^{m+1}_{p,\alpha}; W^m_{p,\alpha}]_\theta \qquad \text{pour} \quad s = m + 1 - \theta \in ]m, m+1[.$$

Enfin, $T^s_p$ désigne $S(p, \theta, D(A^n); p, \theta - 1, E)$, avec $s = n(1 - \theta)$; cet espace a été caractérisé dans [(6), (7)] et ne dépend pas du choix de $n$. Nous utiliserons également les notations introduites dans la Note (8).

2. Le résultat principal. — Les inclusions (évidentes)

$$W^s_{p,\alpha} \subset W^{s,p}_\alpha(E) \qquad \text{et} \qquad H^s_{p,\alpha} \subset H^{s,p}_\alpha(E)$$

donnent un sens à l'application $u \to \gamma_j u = u^{(j)}(0)$ [*cf.* (8)] de $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$ dans E, pour $0 < \alpha + (1/p) < s - j$. Nous allons étudier les images par $\gamma_j$ des espaces $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$.

Théorème. — *Si* E *est réflexif,*

$$1 < p < +\infty, \qquad 0 < \alpha + \frac{1}{p} < s - j,$$

*l'application* $u \to \gamma u = \{ \gamma_0 u, \ldots, \gamma_j u \}$ *est linéaire continue de* $W^s_{p,\alpha}$ *et* $H^s_{p,\alpha}$ *sur* $\prod_{k=0}^{j} T_p^{s-k-\alpha-(1/p)}$.

Ce théorème est connu [*cf.* (9)] pour $s$ entier et $0 < \alpha + (1/p) < 1$.

*Démonstration.* — (i) On montre que $\gamma$ applique $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$ dans $\prod_{k=0}^{j} T_p^{s-k-\alpha-(1/p)}$. Pour $s$ entier, cela résulte de (9) et (7). Pour $s$ non entier, on déduit des inclusions $W^m_{p,\alpha} \subset L^p_\alpha(D(A^m)) \cap W^{m,p}_\alpha(E)$, que

(1) $$W^s_{p,\alpha} \subset W^s(p, \alpha; T^s_p, E),$$

(2) $$H^s_{p,\alpha} \subset H^s(p, \alpha; [D(A^{m+1}); D(A^m)]_\theta, E).$$

On utilise (7) pour avoir

$$S(p, \theta, L^p_\alpha(D(A^{m+1})) ; p, \theta - 1, L^p_\alpha(D(A^m)) = L^p_\alpha(T^s_p)$$

et (10) pour avoir

$$[L^p_\alpha(D(A^{m+1})) ; L^p_\alpha(D(A^m))]_\theta = L^p_\alpha([D(A^{m+1}) ; D(A^m)]_\theta).$$

Grâce à (1) et (2), il résulte de (8) ainsi que des théorèmes de réitération de (7), que $\gamma$ applique $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$ dans $\prod_{k=0}^{j} T_p^{s-k-\alpha-(1/p)}$.

(ii) Pour prouver la surjectivité, nous montrerons l'existence d'un relèvement, c'est-à-dire un inverse continu à droite de $\gamma$ : Ceci est connu [*cf.* (9)] pour $s$ entier et $0 < \alpha + (1/p) < 1$, nous en déduirons le résultat dans le cas général en utilisant deux lemmes :

Lemme 1. — *L'opérateur $\mathfrak{M}_n$ ($n$ entier $\geqq 0$) défini par*

$$\mathfrak{M}_n u(t) = \varphi(t)\left[\frac{n+1}{t^{n+2}}\right]\int_0^t\int_0^t G(x)\, u(y)\, y^n\, dx\, dy,$$

*où $\varphi \in \mathcal{D}([0, +\infty[)$ et $\varphi(t) = 1$ pour $t \leqq 1$, est linéaire continu de $W^m_{p,\alpha}$ dans $W^m_{p,\alpha}$ et dans $W^{m+1}_{p,\alpha+1}$ si $\alpha + (1/p) < n + 1$ et $1 \leqq p \leqq +\infty$.*

Lemme 2. — *Pour $\alpha \geqq 0$ et $r < \alpha + (1/p)$ on a les inclusions suivantes :*

$$W^m_{p,\alpha} \subset W^{m-r}_{p,\alpha-r} \quad \text{si } 1 \leqq p \leqq +\infty \qquad et \qquad W^m_{p,\alpha} \subset H^{m-r}_{p,\alpha-r} \quad \text{si } 1 < p < +\infty$$

*et si* E *est réflexif.*

Utilisant le lemme 1 et les relèvements construits dans (9), on construit les relèvements dans $W^m_{p,\alpha}$ pour $0 < \alpha + (1/p) < m$ et l'on en déduit l'existence des relèvements dans $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$ en utilisant les inclusions du lemme 2.

*Remarque* 1. — La réflexivité de E et l'hypothèse $1 < p < +\infty$ n'interviennent que dans la démonstration de la seconde inclusion du lemme 2 qui utilise (11); donc si l'on ne suppose pas E réflexif et si $1 \leqq p \leqq +\infty$, les résultats énoncés dans le théorème sont vrais, à l'exception de la surjectivité de $\gamma$ de $H^s_{p,\alpha}$ sur $\prod_{k=0}^{j} T_p^{s-k-\alpha-(1/p)}$.

3. Quelques variantes. — (i) Le théorème énoncé et la remarque 1 sont encore vrais si l'on prend pour D (A) le domaine commun aux générateurs infinitésimaux $A_1, \ldots, A_n$ de $n$ semi-groupes $G_1(t), \ldots, G_n(t)$ deux à deux commutatifs et bornés dans E et si

$$D(A^k) = \{ e \in D(A) \mid A_i e \in D(A),\ i = 1, \ldots, n ;\ A_{i_1} \ldots A_{i_{k-1}} e \in D(A),\ i_1, \ldots, i_{k-1} = 1, \ldots, n \}.$$

(ii) Pour $m$ entier $\geqq 1$ et $\alpha \geqq 0$,

$$B^m_{p,\alpha} = S\left(p, \frac{1}{2}, W^{m+1}_{p,\alpha} ; p, -\frac{1}{2}, W^{m-1}_{p,\alpha}\right),$$

alors pour $\alpha + (1/p) < m - j$ et $1 \leqq p \leqq +\infty$, l'application $u \to \gamma u$ est linéaire continue de $B^m_{p,\alpha}$, *sur* $\prod_{k=0}^{j} T_p^{m-k-\alpha-(1/p)}$, et possède un inverse à droite continu.

(iii) Si $A_0$ et $A_1$ sont deux espaces de Banach continûment plongés dans un même espace $\mathcal{A}$, l'opérateur $\gamma_0$ applique

$$S(p, \theta, W^1(p, \alpha_0, A_0; p, \alpha_1, A_1); p, \theta - 1, L^p_{\alpha_1}(A_1)) \quad \text{sur } S(p, \theta', A_0; p, \theta' - 1, A_1) \quad (^{12}),$$

avec

$$1 - \theta' = \frac{1 - \theta - \left[\alpha_1 + \frac{1}{p}\right]}{1 + \alpha_0 - \alpha_1} \quad \text{si} \quad 1 - \theta > \alpha_1 + \frac{1}{p}.$$

4. Applications. — On prend $E = L^p(R^n)$ et pour $G_i(t)$ le groupe des translations suivant la $i^{\text{ième}}$ coordonnée, alors $T^s_p = B^{s,p}(R^n)$ [espace introduit dans ([13])] et

$$W^s_{p,0} = W^{s,p}(R^{n+1}_+) \quad \text{et} \quad H^s_{p,0} = H^{s,p}(R^{n+1}_+) \quad (R^{n+1}_+ = \{x \in R^{n+1} \mid x_{n+1} > 0\}).$$

Alors l'application $u \to \gamma u$ est linéaire continue de $W^s_{p,\alpha}$ $(1 \leqq p \leqq +\infty)$, $H^s_{p,\alpha}$ $(1 < p < +\infty)$ et $B^s_{p,\alpha}$ $(1 \leqq p \leqq +\infty,\ \alpha \geqq 0,\ s$ entier) sur $\prod_{k=0}^{j} B^{s-k-\alpha-(1/p),p}(R^n)$ pour $0 < \alpha + (1/p) < s - j$. Par application réitérée de ce résultat avec $\alpha = 0$, on voit que la trace sur $R^{n-\nu}$ est linéaire continue de $W^{s,p}(R^n)$ $(1 \leqq p \leqq +\infty)$ et de $H^{s,p}(R^n)$ $(1 < p < +\infty)$ sur $B^{s-(\nu/p),p}(R^{n-\nu})$ si $s > (\nu/p)$ et qu'il existe un relèvement linéaire continu; on retrouve ainsi les résultats de [([14]), ([15])]. Enfin, utilisant les propriétés des translations dans $W^s_{p,\alpha}$ et $H^s_{p,\alpha}$ (et $B^m_{p,\alpha}$) pour $\alpha \geqq 0$, on voit que les fonctions de ces espaces sont continues dans $R^{n+1}_+$ si

$$s - \alpha - \frac{n+1}{p} > 0 \quad \left(\text{et } m - \alpha - \frac{n+1}{p} > 0\right)$$

généralisant ainsi un théorème de ([16]).

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) $L^p_\alpha(D(A^k))$ est l'espace des fonctions de puissance $p^{\text{ième}}$ sommable dans $(0, +\infty)$, à valeurs dans $D(A^k)$.

([2]) J.-L. Lions, *Math. Scand.*, 9, 1961, p. 147-177.
([3]) J.-L. Lions et J. Peetre, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1747.
([4]) A. P. Calderon, *Colloque de Varsovie*, 1960.
([5]) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1851.
([6]) J.-L. Lions, *Annali Scuola Norm. Sup. Pisa*, 13, 1959, p. 389-403.
([7]) J.-L. Lions et J. Peetre, *Publications de l'Institut des Hautes Études* (sous presse).
([8]) P. Grisvard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2745.
([9]) J.-L. Lions, *Math. Ann.* (sous presse).
([10]) A. P. Calderon, Conférences au Collège de France, décembre 1962.
([11]) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 855.

([12]) *Voir* dans ([2]) la définition de $W^1(p, \alpha_0, A_0; p, \alpha_1, A_1)$ et dans ([8]) celle de $L^p_{\alpha_1}(A_1)$.

([13]) O. V. Besov, *Troudy Steklov*, 60, 1961, p. 42-81.
([14]) S. V. Uspenski, *J. Sibérien*, 3, n° 3, juin 1962.
([15]) E. M. Stein, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 68, n° 6, novembre 1962.
([16]) E. Gagliardo, *Ric. Mat.*, 7, 1958.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les nombres dérivés d'une suite de fonctions réelles.* Note (*) de M. **Nicolas Oeconomidis**, présentée par M. Paul Montel.

Considérons une suite de fonctions réelles $\{f_n(x)\}$ définies dans un ensemble de nombres réels E, et supposons que cette suite converge vers la fonction $f(x)$ dans E.

Dans une Note précédente (¹), que nous désignerons dans la suite par [1], nous avons donné une condition suffisante pour que les formules

$$(\mathrm{A})\quad \begin{cases} \lim\limits_{n\to\infty} \underline{\lim}_{x\to x_0+} f_n(x) = \underline{\lim}_{x\to x_0+} f(x), \qquad \lim\limits_{n\to\infty} \overline{\lim}_{x\to x_0+} f_n(x) = \overline{\lim}_{x\to x_0+} f(x) \\ \Big[\text{respectivement} \\ \lim\limits_{n\to\infty} \underline{\lim}_{x\to x_0-} f_n(x) = \underline{\lim}_{x\to x_0-} f(x), \qquad \lim\limits_{n\to\infty} \overline{\lim}_{x\to x_0-} f_n(x) = \overline{\lim}_{x\to x_0-} f(x)\Big] \end{cases}$$

soient valables.

Dans ce qui suit, nous donnerons une condition nécessaire et suffisante pour que les formules (A) soient valables.

1. Lemme 1. — *Si :* (i) $\lim\limits_{m\to\infty} G_n^m = G_n$ ($G_n^m$, $G_n \in X$, $m$, $n \in \Phi$) (²) *et* (ii) $\lim\limits_{n\to\infty} G^m = G$ ($G^m$, $G \in X$), *alors : afin que* $\lim\limits_{n\to\infty} G_n = G$, *il faut et il suffit que, à tout nombre* $\varepsilon > 0$, *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que pour tout* $n > N(\varepsilon)$ *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$, *tel qu'on ait*

$$|G_n^m G^m| < \varepsilon \qquad \textit{pour tout} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

Il est évident que la condition est suffisante; nous démontrerons qu'elle est aussi nécessaire.

Puisque, en effet, $\lim\limits_{n\to\infty} G_n = G$, étant donné un nombre $\varepsilon > 0$, il existe un indice $N(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(1)\qquad |G_n G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour tout} \quad n > N(\varepsilon).$$

Soit un indice $n > N(\varepsilon)$; selon (i), il existe un indice $M_1(\varepsilon, n)$, tel qu'on ait

$$(2)\qquad |G_n^m G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour tout} \quad m > M_1(\varepsilon, n),$$

et, grâce à (ii), il existe un indice $M_2(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$(3)\qquad |G^m G| < \frac{\varepsilon}{3} \qquad \text{pour tout} \quad m > M_2(\varepsilon).$$

D'après (1), (2) et (3), il vient que

$$|G_n^m G^m| < \varepsilon \qquad \text{pour tout} \quad m > M(\varepsilon, n) = \max[M_1(\varepsilon, n), M_2(\varepsilon)],$$

d'où la nécessité de la condition.

Considérons maintenant les intervalles

$$I = [a, b], \qquad I_n = [a_n, b_n] \subset R_1 \ (n = 1, 2, \ldots),$$

qu'on suppose bornés et fermés.

Lemme 2. — *Afin que* $\lim\limits_{n \to \infty} a_n = a$ *et* $\lim\limits_{n \to \infty} b_n = b$, *il faut et il suffit qu'on ait* $\lim\limits_{n \to \infty} \operatorname{dist}(I_n, I) = 0$ ([3]).

D'après ([1], lemme 3), il vient aussitôt que la condition est suffisante; nous démontrerons qu'elle est aussi nécessaire. Posons

$$I_0 = [0, 1], \qquad f_n(x) = (b_n - a_n)x + a_n \qquad \text{et} \qquad f(x) = (b - a)x + a \qquad (x \in I_0);$$

alors

$$(4) \qquad f_n(I_0) = I_n \qquad \text{et} \qquad f(I_0) = I$$

et

$$(5) \qquad |f_n(x) - f(x)| \leq 2|a_n - a| + |b_n - b| \qquad (x \in I_0, \ n \in \Phi).$$

Si, donc, $\lim\limits_{n \to \infty} a_n = a$ et $\lim\limits_{n \to \infty} b_n = b$, grâce à (5), à tout nombre $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un indice $N(\varepsilon)$, tel qu'on ait

$$|f_n(x) - f(x)| < \varepsilon$$

pour tout $n > N(\varepsilon)$ et pour chaque $x \in I_0$: on en tire, compte tenu de (4),

$$\operatorname{dist}(I_n, I) < \varepsilon \qquad \text{pour tout} \quad n > N(\varepsilon),$$

et, par suite,

$$\lim_{n \to \infty} \operatorname{dist}(I_n, I) = 0.$$

2. Supposons maintenant qu'il existe un nombre $h > 0$, tel que :

(i) $E^+(x_0, h) = (x_0, x_0 + h)$, où $x_0 \in E'$;

(ii) $f(E^+(x_0, h))$, $f_n(E^+(x_0, h)) \in R_1^\pi$ $(n = 1, 2, \ldots)$;

(iii) $f(x)$, $f_n(x)$ $(n = 1, 2, \ldots)$

soient continues dans $E^+(x_0, h)$.

Théorème I. — *Afin que*

$$\lim_{n \to \infty} \varliminf_{x \to x_0+} f_n(x) = \varliminf_{x \to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad \lim_{n \to \infty} \varlimsup_{x \to x_0+} f_n(x) = \varlimsup_{x \to x_0+} f(x),$$

*il faut et il suffit qu'il existe une suite décroissante de nombres positifs* $t_m \leq h$ *tendant vers zéro, telle que, à tout nombre* $\varepsilon > 0$, *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que, pour chaque* $n > N(\varepsilon)$, *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$ *tel qu'on ait*

$$\operatorname{dist}(f_n(E^+(x_0, t_m)), f(E^+(x_0, t_m))) < \varepsilon \qquad \text{pour tout} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

La condition est suffisante.

Si, en effet,

$$G_n^m = \overline{f_n(E^+(x_0, t_m))} \qquad \text{et} \qquad G^m = \overline{f(E^+(x_0, t_m))},$$

on a ([1], lemme 1)

$$\lim_{m\to\infty} \operatorname{dist}(G_n^m, G_n) = 0 \qquad \text{et} \qquad \lim_{m\to\infty} \operatorname{dist}(G^m, G) = 0,$$

ou bien ([4])

(6)
$$(d)\lim_{m\to\infty} G_n^m = G_n \qquad \text{et} \qquad (d)\lim_{m\to\infty} G^m = G,$$

où

$$G_n = \bigcap_{m=1}^{\infty} G_n^m \neq 0 \qquad \text{et} \qquad G = \bigcap_{m=1}^{\infty} G^m \neq 0.$$

Mais, en considérant les ensembles $G_n^m$, $G^m$, $G_n$, $G$ comme points de l'espace métrique ([5]) $2^X$, où $X = R_1$, et en tenant compte du lemme 1, on tire

$$(d)\lim_{n\to\infty} G_n = G$$

ou bien

$$\lim_{n\to\infty} \operatorname{dist}(G_n, G) = 0,$$

d'où l'on a ([1], lemme 3)

$$\lim_{n\to\infty} \sup\{x : x \in G_n\} = \sup\{x : x \in G\} \qquad \text{et} \qquad \lim_{n\to\infty} \inf\{x : x \in G_n\} = \inf\{x : x \in G\},$$

c'est-à-dire

$$\lim_{n\to\infty} \varliminf_{x\to x_0+} f_n(x) = \varliminf_{x\to x_0+} f(x) \qquad \text{et} \qquad \lim_{n\to\infty} \varlimsup_{x\to x_0+} f_n(x) = \varlimsup_{x\to x_0+} f(x).$$

La condition est nécessaire.

On sait que ([6])

$$G_n = [a_n, b_n] \qquad \text{et} \qquad G = [a, b],$$

où

$$a_n = \varliminf_{x\to x_0+} f_n(x), \quad b_n = \varlimsup_{x\to x_0+} f_n(x),$$
$$a = \varliminf_{x\to x_0+} f(x), \quad b = \varlimsup_{x\to x_0+} f(x),$$

et, puisque $\lim_{n\to\infty} a_n = a$ et $\lim_{n\to\infty} b_n = b$, grâce au lemme 2, on a

(7)
$$(d)\lim_{n\to\infty} G_n = G.$$

La nécessité de la condition résulte aussitôt des relations (6), (7) et du lemme 1.

On a un théorème pareil pour les valeurs limites à gauche.

3. Supposons maintenant qu'il existe un nombre $h > 0$, tel que :

(i) $E^+(x_0, h) = (x_0, x_0 + h)$, où $x_0 \in E \cap E'$;

(ii) $I(f, x_0; E^+(x_0, h))$, $I(f_n, x_0; E^+(x_0, h)) \in R_1^-$ $(n = 1, 2, \ldots)$;

(iii) $f(x)$, $f_n(x)$ $(n = 1, 2, \ldots)$

soient continues dans $E^+(x_0, h)$; il en résulte, grâce au théorème 1, le

Théorème II. — *Afin que*

$$\lim_{n\to\infty} D_+ f_n(x_0) = D_+ f(x_0) \qquad \textit{et} \qquad \lim_{n\to\infty} D^+ f_n(x_0) = D^+ f(x_0),$$

*il faut et il suffit qu'il existe une suite décroissante de nombres positifs* $t_m \leq h$ *tendant vers zéro, telle que, à tout nombre* $\varepsilon > 0$, *on puisse faire correspondre un indice* $N(\varepsilon)$, *tel que pour chaque* $n > N(\varepsilon)$ *il existe un autre indice* $M(\varepsilon, n)$, *tel qu'on ait*

$$\operatorname{dist}\left(I(f_n, x_0; E^{+}(x_0, t_m)), I(f, x_0; E^{+}(x_0, t_m))\right) < \varepsilon \qquad \text{pour tout} \quad m > M(\varepsilon, n).$$

On a un théorème pareil pour les nombres dérivés à gauche.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) N. Oeconomidis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1208.

(2) X est un espace métrique et Φ l'ensemble de nombres naturels.

(3) Pour les notations de cette Note, *voir* Note [1].

(4) N. Oeconomidis, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1056.

(5) C. Kuratowski, *Topologie*, I, Warszawa, 1952, p. 106.

(6) E. W. Hobson, *The theory of functions of a real variable and the theory of Fourier's series*, Harren Press, Washington, 3e édition, 1950, I, p. 306.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Théorèmes de moyenne pour les solutions des équations aux dérivées partielles du second ordre.* Note (*) de M. **Valter Olaru**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(x) = f(x_1, \ldots, x_n)$, $n \geq 3$, une fonction régulière (c'est-à-dire une fonction continue ainsi que ses dérivées partielles jusqu'à l'ordre 2) dans un domaine $\Omega_n$ de l'espace à $n$ dimensions $(x_1, \ldots, x_n)$ et soit $M_r^x[f]$ sa moyenne sphérique définie par l'expression

$$(1) \qquad M_r^x[f] = \frac{1}{r^{n-1}\varpi_n}\int_{\underset{x}{\Sigma_n^r}} f(\xi)\, d\sigma_n = \frac{1}{\varpi_n}\int_{\underset{x}{\Sigma_n^1}} f(x + r\alpha)\, d\varpi_n,$$

où $\underset{x}{\Sigma_n^r}$ désigne la sphère

$$|\xi - x|^2 = \sum_{i=1}^{n} (\xi_i - x_i)^2 = r^2, \qquad \varpi_n = 2\frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)},$$

$d\sigma_n$ resp. $(d\varpi_n)$ est l'élément de surface de la sphère $\underset{x}{\Sigma_n^r}$ resp. $\left(\underset{x}{\Sigma_n^1}\right)$, donc

$$d\sigma_n = r^{n-1}\, d\varpi_n, \qquad \sigma_n = r^{n-1}\,\varpi_n$$

et $r$ est un nombre réel soumis à la seule condition que $\underset{x}{\Sigma_n^r} \subset \Omega_n$.

On sait [1] que la moyenne sphérique (1) vérifie l'équation de Darboux

$$(2) \qquad \Delta_n^x M_r^x[f] - \frac{\partial^2 M_r^x[f]}{\partial r^2} - \frac{n-1}{r}\frac{\partial M_r^x[f]}{\partial r} = 0$$

et les conditions

$$(3) \qquad M_r^x[f] = f, \qquad \frac{\partial M_r^x[f]}{\partial r} = 0, \qquad \frac{\partial^2 M_r^x[f]}{\partial r^2} = \frac{1}{n}\Delta_n^x f(x)$$

pour $r = 0$, où $\Delta_n^x \equiv \sum_{i=1}^{n} \partial^2/\partial x_i^2$.

En évaluant la différence $f(x) - M_r^x[f]$, et utilisant (2) et (3), on trouve

$$(4) \qquad f(x) - M_r^x[f] = \frac{1}{n-2}\int_0^r (r^{2-n} - \rho^{2-n})\,\rho^{n-1}\,\Delta_n^x M_\rho^x[f]\, d\rho$$
$$= \frac{1}{(n-2)\,\varpi_n}\int_{|\xi - x| \leq r} (r^{2-n} - \rho^{2-n})\,\Delta_n^{x+\xi} f(x+\xi)\, dv,$$

avec

$$dv = \rho^{n-1}\, d\rho\, d\varpi_n = d\xi_1 \ldots d\xi_n.$$

On voit ainsi que la moyenne sphérique (1) vérifie l'équation intégro-différentielle (4); réciproquement, il est facile de voir que toute solution régulière de (4) vérifie (2) et (3) et, en vertu de l'unicité du problème de Cauchy pour (2), cette solution a la forme (1).

Soit $u(x_1, \ldots, x_p)$ une solution régulière dans $\Omega_{np}$ de l'équation à $np$ variables

$$(5)\qquad \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \Delta_n^{x_i} u = 0 \qquad (\varepsilon_i = \pm 1),$$

où $x_i$, $1 \leqq i \leqq p$ représente le $n$-uple $(x_{1i}, \ldots, x_{ni})$. En utilisant (4), on a

$$(6)\quad u - \mathrm{M}_r^{x_i}[u] = \frac{1}{(2-n)\varpi_n} \times \int_{|\xi_i - x_i| \leqq r} (\rho_i^{2-n} - r^{2-n}) \Delta_n^{x_i+\xi_i} u(x_1, \ldots, x_{i-1}, x_i + \xi_i, x_{i+1}, \ldots, x_p)\, dv.$$

Si l'on multiplie (6) par $\varepsilon_i\ a_1 \ldots a_{i-1}\ a_{i+1} \ldots a_p$, avec

$$a_i = a_i(r, \rho_i) = \rho_i^{2-n} - r^{2-n}$$

et qu'on opère $p - 1$ intégrations dans les sphères

$$|\xi_j - x_j| \leqq r \qquad (j = 1, \ldots, i-1, i+1, \ldots, p),$$

on obtient, après sommation,

$$(7)\quad \int_{|\xi_1 - x_1| \leqq r} dv \ldots \int_{|\xi_{i-1} - x_{i-1}| \leqq r} dv \int_{|\xi_{i+1} - x_{i+1}| \leqq r} dv \ldots \int_{|\xi_p - x_p| \leqq r} a_1 \ldots a_{p-1}$$
$$\times \Bigg( \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \{ u(x_1 + \xi_1, \ldots, x_{i-1} + \xi_{i-1}, x_i, x_{i+1} + \xi_{i+1}, \ldots, x_p + \xi_p)$$
$$- \mathrm{M}_r^{x_i}[u(x_1 + \xi_1, \ldots, x_{i-1} + \xi_{i-1}, x_i, x_{i+1} + \xi_{i+1}, \ldots, x_p + \xi_p)]\} \Bigg) dv$$
$$= \frac{1}{(2-n)\varpi_n} \int_{|\xi_1 - x_1| \leqq r} dv \ldots \int_{|\xi_p - x_p| \leqq r} a_1 \ldots a_p \times \left[ \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \Delta_n^{x_i + \xi_i} u(x_1 + \xi_1, \ldots, x_p + \xi_p) \right] dv = 0$$

en vertu de (5). Si en un point $x_1^0, \ldots, x_p^0$ de $\Omega_{np}$ on a

$$\sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \{ u(x_1^0, \ldots, x_p^0) - \mathrm{M}_r^{x_i^0}[u(x_1^0, \ldots, x_p^0)]\} > 0,$$

on aura également

$$(8)\quad \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \{ u(x_1^0 + \xi_1, \ldots, x_{i-1}^0 + \xi_{i-1}, x_i^0, x_{i+1}^0 + \xi_{i+1}, \ldots, x_p^0 + \xi_p)$$
$$- \mathrm{M}_r^{x_i^0}[u(x_1^0 + \xi_1, \ldots, x_{i-1}^0 + \xi_{i-1}, x_i^0, x_{i+1}^0 + \xi_{i+1}, \ldots, x_p^0 + \xi_p)]\} > 0$$

pour $|\xi_1|, \ldots, |\xi_p|$ suffisamment petits, car la fonction

$$v(\xi_1, \ldots, \xi_p) = \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \{ u(x_1^0 + \xi_1, \ldots, x_{i-1}^0 + \xi_{i-1}, x_i^0, x_{i+1}^0 + \xi_{i+1}, \ldots, x_p^0 + \xi_p)$$
$$- \mathrm{M}_r^{x_i^0}[u(x_1^0 + \xi_1, \ldots, x_{i-1}^0 + \xi_{i-1}, x_i^0, x_{i+1}^0 + \xi_{i+1}, \ldots, x_p^0 + \xi_p)]\}$$

est continue et positive à l'origine. Donc (8) contredit (7) et le théorème suivant est démontré :

THÉORÈME. — *Si u est une solution régulière dans $\Omega_{np}$ de l'équation* (5) *et si $M_r^{x_i}[u]$ est la moyenne sphérique de u dans l'espace des $x_i$, pour r assez petit, on a*

$$(9) \qquad \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i (u - M_r^{x_i}[u]) \equiv 0.$$

Réciproquement, toute fonction régulière $u(x_1, \ldots, x_p)$ qui vérifie pour tout $r$ suffisamment petit la relation (9), vérifie également l'équation (5); car on tire aussi de (9) l'égalité

$$\sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i \frac{\partial^2 M_r^{x_i}[u]}{\partial r^2} = 0$$

qui devient (5), pour $r \to 0$, en vertu de la troisième relation (3).

Cas particuliers de (9) :

I. $p = 1$; $u(x_1) = M_r^{x_1}[u]$; c'est le théorème bien connu de Gauss.

II. $\varepsilon_1 = \ldots = \varepsilon_p$; $p\, u(x_1, \ldots, x_p) = \sum_{i=1}^{p} M_r^{x_i}[u]$; c'est une généralisation de I.

III. $p = 2$, $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -1$; $M_r^{x_1}[u] = M_r^{x_2}[u]$; c'est le théorème d'Asgeirsson).

IV. $\varepsilon_1 = \ldots = \varepsilon_q = 1$, $\varepsilon_{q+1} = \ldots = \varepsilon_{2q} = -1$; $\sum_{i=1}^{q} M_r^{x_i}[u] = \sum_{i=q+1}^{2q} M_r^{x_i}[u]$; c'est une généralisation de III.

V. $\varepsilon_1 = \ldots = \varepsilon_q = 1$, $\varepsilon_{q+1} = \ldots = \varepsilon_p = -1$ $(q \leq p)$;

$$(q - p)\, u(x_1, \ldots, x_p) = \sum_{i=1}^{q} M_r^{x_i}[u] - \sum_{i=q+1}^{p} M_r^{x_i}[u].$$

Le cas IV permet de trouver la solution paire par rapport à $t$ du problème de Cauchy $u|_{t=0} = f$, $\partial u/\partial t|_{t=0} = 0$ pour l'équation ultrahyperbolique

$$\sum_{i=1}^{2q-1} \varepsilon_i \Delta_n^{x_i} u = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad \varepsilon_1 = \ldots = \varepsilon_q = 1, \quad \varepsilon_{q+1} = \ldots = \varepsilon_{2q-1} = -1.$$

Cette solution se trouve en utilisant le procédé d'Asgeirsson ([1]) et elle est de la forme intégrale suivante :

$$u(x_1, \ldots, x_{2q-1}, t) = \frac{t}{(n-2)!} \left( \frac{d}{t\,dt} \right)^{n-1} \int_0^t r^{n-1} (t^2 - r^2)^{\frac{n-3}{2}} \left\{ \sum_{i=1}^{q} M_r^{x_i}[f] - \sum_{i=q+1}^{2q-1} M_r^{x_i}[f] \right\} dr.$$

Cette formule permet la démonstration d'une sorte de continuité de $u$ par rapport à $f$ : $u$ dépend seulement des valeurs de $f$ dans les espaces $(x_{1i}, \ldots, x_{ni})$, $i = 1, \ldots, p$; $u$ n'est pas modifié si les valeurs de $f$ sont modifiées en dehors de ces espaces.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) L. ASGEIRSSON, *Math. Ann.*, 113, 1937.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Modèles fonctionnels des contractions de l'espace de Hilbert. La fonction caractéristique.* Note (*) de MM. **Béla Sz.-Nagy** et **Ciprian Foiaş**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Soit T une contraction de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$, c'est-à-dire une transformation linéaire de $\mathcal{H}$ en lui-même telle que $\| T \| \leq 1$. T se décompose uniquement en somme orthogonale $T^{(u)} \oplus T^{(0)}$, où $T^{(u)}$ est unitaire et $T^{(0)}$ est complètement non unitaire ([1]). Soit U la dilatation unitaire minimale de T, opérant dans un espace de Hilbert $\mathcal{K} \supseteq \mathcal{H}$ ([2]). On sait que

(1) $$\mathcal{K} = \ldots \oplus U^2 \mathcal{L} \oplus U \mathcal{L} \oplus \mathcal{L} \oplus \mathcal{H} \oplus \mathcal{L}^* \oplus U^* \mathcal{L}^* \oplus U^{*2} \mathcal{L}^* \oplus \ldots,$$

où

(2) $$\mathcal{L} = \overline{(U - T)\, \mathcal{H}} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{L}^* = \overline{(U^* - T^*)\, \mathcal{H}} \quad ([3]).$$

Soit $\mathcal{K}_+$ le sous-espace de $\mathcal{K}$ engendré par $U^n \mathcal{H} (n = 0, 1, 2, \ldots)$. De (1) et (2) on conclut

(3) $$\mathcal{K}_+ = \mathcal{H} \oplus \mathfrak{M} = \mathcal{K}_+^{(u)} \oplus \mathcal{K}_+^{(0)},$$

où

(4) $$\mathfrak{M} = \oplus_{n=0}^{\infty} U^n \mathcal{L} \qquad \text{et} \qquad \mathcal{K}_+^{(0)} = \oplus_{n=1}^{\infty} U^n \mathcal{L}^*;$$

$\mathcal{K}_+^{(u)}$ réduit U. Soit $Q^{(0)}$ la projection orthogonale de $\mathcal{K}_+$ sur $\mathcal{K}_+^{(0)}$, soient

$$D_T = (I - T^* T)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{et} \qquad D_{T^*} = (I - T T^*)^{\frac{1}{2}}$$

les « opérateurs de défaut » de T (ses déviations d'être unitaire) et soient, de plus,

$$\mathcal{H}_T = \overline{D_T \mathcal{H}}, \qquad \mathcal{H}_{T^*} = \overline{D_{T^*} \mathcal{H}}.$$

2. Un calcul simple montre que l'application

$$\sum_{n \geq 0} U^n (U - T)\, h_n \to \sum_{n \geq 0} e^{int} D_T h_n \qquad (h_n \in \mathcal{H}),$$

définie d'abord pour des sommes finies, se prolonge par continuité en une application unitaire de $\mathfrak{M}$ sur l'espace $H^2_{\mathcal{H}_T}$ des fonctions vectorielles

$$u(e^{it}) = \sum_{n \geq 0} u_n e^{int} \in L^2_{\mathcal{H}_T}$$

[correspondant à la mesure normée de Lebesgue sur $(0, 2\pi)$]. Cela nous permet d'identifier $\mathfrak{M}$ à $H^2_{\mathcal{H}_T}$. De manière analogue, on identifie $\mathcal{K}_+^{(0)}$ à $H^2_{\mathcal{H}_{T^*}}$. *On montre que, par cette identification,*

$$Q^{(0)} u = \Theta_T(e^{it})\, u(e^{it}), \qquad \text{où} \quad u \in H^2_{\mathcal{H}_T}$$

*et*

$$\Theta_T(e^{it}) = -T + \sum_{n=1}^{\infty} e^{int} D_{T^*} T^{*n-1} D_T.$$

Cette fonction $\Theta_T(e^{it})$, à valeurs opérateurs de $\mathcal{H}_T$ dans $\mathcal{H}_{T^*}$, est la limite radiale, en norme, de la fonction analytique dans le disque unité

$$\Theta_T(\lambda) = -T + \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n D_{T^*} T^{*n-1} D_T = -T + \lambda D_{T^*}(I - \lambda T^*)^{-1} D_T \qquad (|\lambda| < 1)$$

qu'on appellera *la fonction caractéristique* de T. On a

(5) $$\|f\|^2 - \|\Theta_T(\lambda) f\|^2 = (1 - |\lambda|^2) \|(I - \lambda T^*)^{-1} D_T f\|^2 \qquad (|\lambda| < 1, f \in \mathcal{H}_T),$$

ce qui met en évidence le fait que $\Theta_T(\lambda)$ est une contraction pour tout $|\lambda| < 1$ et, par conséquent, p. p. pour $\lambda = e^{it}$. Pour $\lambda = 0$, il en résulte

$$\|\Theta_T(0) f\| < \|f\| \qquad (f \in \mathcal{H}_T, f \neq 0).$$

Il est manifeste que si $T_1$ et $T_2$ ont leurs parties complètement non unitaires $T_1^{(0)}$ et $T_2^{(0)}$ unitairement équivalentes, leurs fonctions caractéristiques *coïncident*, c'est-à-dire sont identiques à des facteurs *unitaires constants* près. Inversement, on a le théorème :

*Deux contractions dont les fonctions caractéristiques coïncident, ont leurs parties complètement non unitaires unitairement équivalentes. De plus, une fonction* $\Theta(\lambda)$ *donnée, à valeurs contractions d'un espace de Hilbert* $\mathcal{E}$ *dans un autre* $\mathcal{E}_*$*, analytique pour* $|\lambda| < 1$, *coïncide à la fonction caractéristique d'une certaine contraction* T *si* $\|\Theta(0)e\| < \|e\|$ *(pour tout* $e \in \mathcal{E}$, $e \neq 0$), *et dans ce cas seulement. Un modèle d'une contraction complètement non unitaire* T *telle que* $\Theta_T(\lambda)$ *et* $\Theta(\lambda)$ *coïncident, est définie dans l'espace fonctionnel*

$$\mathcal{H} = (H^2_{\mathcal{E}_*} \oplus \overline{\Delta L^2_{\mathcal{E}}}) \ominus \{\Theta(e^{it})\, u(e^{it}) \oplus \Delta(e^{it})\, u(e^{it}) : u \in H^2_{\mathcal{E}}\}$$

*de la façon suivante :*

$$T^*(u_* \oplus v) = e^{-it}(u_*(e^{it}) - u_*(0)) \oplus e^{-it} v(e^{it}) \qquad (u_* \oplus v \in \mathcal{H}).$$

*Ici on a posé*

$$\Delta(e^{it}) = [I_{\mathcal{E}} - \Theta(e^{it})^* \Theta(e^{it})]^{\frac{1}{2}}, \qquad u_*(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u_*(e^{it})\, dt,$$

*et* $\overline{\Delta L^2_{\mathcal{E}}}$ *est l'adhérence dans* $L^2_{\mathcal{E}}$ *de l'ensemble*

$$\{\Delta(e^{it})\, v(e^{it}) : v \in L^2_{\mathcal{E}}\}.$$

Un modèle alternatif (fournissant directement T au lieu de $T^*$) s'obtient en changeant les rôles de T et $T^*$ et en observant la relation

$$\Theta_T(\lambda)^* = \Theta_{T^*}(\bar{\lambda}) \qquad (|\lambda| < 1).$$

Bien que ces modèles puissent paraître un peu compliqués, ils s'avèrent très utiles dans l'étude des propriétés structurelles des contractions.

3. Indiquons comme une première conséquence la résolution complète du problème des invariants unitaires de la dilatation unitaire minimale U d'une contraction complètement non unitaire T de l'espace $\mathfrak{H}$. Rappelons que dans [3] on a démontré que, sauf le cas où $\mathfrak{d} = \dim \mathfrak{D}_T$ et $\mathfrak{d}^* = \dim \mathfrak{D}_{T^*}$ sont finies, U est une translation bilatérale dont la multiplicité spectrale est égale à $m = \max\{\mathfrak{d}, \mathfrak{d}^*\}$ [en d'autres termes, U est unitairement équivalente à la multiplication par $e^{it}$ dans une somme orthogonale de $m$ répliques de l'espace $L^2(0, 2\pi)$ des fonctions numériques]. Pour le cas qui reste on a maintenant la caractérisation suivante :

*Lorsque* $\mathfrak{d}$ *et* $\mathfrak{d}^*$ *sont finies,* U *est unitairement équivalente à la multiplication par* $e^{it}$ *dans l'espace*

$$L^2(M_1) \oplus L^2(M_2) \oplus \ldots \oplus L^2(M_{\mathfrak{d}+\mathfrak{d}^*}),$$

*où* $M_1 = M_2 = \ldots = M_{\mathfrak{d}^*} = (0, 2\pi)$ *et*

$$M_{\mathfrak{d}^*+k} = \{ t : t \in (0, 2\pi),\ \text{rang}\ \Delta_T(e^{it}) \geqq k \} \qquad (k = 1, \ldots, \mathfrak{d}),$$

$\Delta_T$ *dérivant de* $\Theta_T$ *par la formule*

$$\Delta_T = (I_{\mathfrak{D}_T} - \Theta_T^* \Theta_T)^{\frac{1}{2}}.$$

4. D'autres propriétés de $\Theta_T$, concernant surtout les espaces invariants pour T, le spectre de T et les modèles triangulaires de T, seront envisagées dans une Note suivante. Il convient de remarquer ici que, par ces propriétés, la fonction caractéristique $\Theta_T(\lambda)$, telle que nous venons de l'introduire, joue un rôle analogue à celui des matrices caractéristiques des opérateurs A dont la partie imaginaire $\text{Im}\, A = (A - A^*)/2i$ est de rang fini [4] ou, plus généralement, complètement continue. D'ailleurs, le cas où $\text{Im}\, A \geqq 0$, se réduit moyennant l'application $A \to T = (A - iI)(A + iI)^{-1}$ à un cas bien particulier de notre étude.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) B. Sz.-Nagy et C. Foiaş, *Acta Sc. Math.*, 21, 1960, p. 251-259.

(2) Dans le sens de B.-Sz.-Nagy, *Prolongements des transformations linéaires de l'espace de Hilbert qui sortent de cet espace.* (Appendice au livre *Leçons d'analyse fonctionnelle*, par F. Riesz et B. Sz.-Nagy). Cela veut dire que $PU^n h = T^n h$ pour tout $h \in \mathfrak{H}$ et $n = 0, 1, 2, \ldots$, où P est la projection orthogonale de $\mathfrak{K}$ sur $\mathfrak{H}$ ; $\mathfrak{K}$ étant sous-tendu par $U^n \mathfrak{H}$ $(n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$.

(3) B. Sz.-Nagy et C. Foiaş, *Acta Sc. Math.*, 23, 1962, p. 106-129.

(4) M. S. Brodsky et M. S. Livchitz, *Usp. Mat. Nauk*, 13, 1958, p. 3-85.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Calcul numérique des intégrales doubles.* Note (*) de Mlle **Augustine Chanut**, présentée par M. Henri Villat.

Développement et complément des recherches de H. Mineur (1) sur le calcul numérique des intégrales doubles.

Nous adoptons pour valeur approchée de l'intégrale

$$I = \int_{-1}^{-1} \int_{-1}^{+1} f(x, y)\, dx\, dy,$$

l'expression

$$J = \sum_{n=0}^{N} H_k f(x_k, y_k);$$

$x_k$, $y_k$ sont les coordonnées de $N + 1$ points du domaine d'intégration, les $H_k$ étant $N + 1$ coefficients. Pour déterminer ces $x_k$, $y_k$, $H_k$, nous imposons à J d'égaler I lorsque $f$ est un polynome arbitraire de degré $n$, $n$ étant le plus élevé possible. L'identification de I et J fait disparaître les coefficients du polynome et l'on obtient des équations entre les $x_k$, $y_k$, $H_k$.

A la différence du cas d'une intégrale simple, le système obtenu n'est pas toujours possible, ni déterminé. La considération énumérative donne une indication sur le nombre minimal de points à considérer, soit $N + 1 = (n + 1)\ (n + 2)/6$; ce nombre devient rapidement insuffisant lorsque le degré du polynome s'élève. En imposant l'égalité de I et J pour un polynome de degré le plus élevé possible on obtient un système qui est du degré du polynome considéré et comporte un grand nombre d'équations et d'inconnues. Par le choix de points particuliers, l'origine et des points symétriques par rapport aux axes et aux bissectrices, et en prenant un seul coefficient H par groupe de points symétriques, on réduit le nombre des équations et le nombre des inconnues. Les équations restantes sont toutes de degré pair.

Nous avons déterminé les $x_k$, $y_k$, $H_k$, pour un polynome du huitième degré (encore valable pour $n = 9$). L'étude de cette méthode approchée est faite en comparant avec les résultats de l'intégration directe les valeurs qu'elle donne pour l'intégrale double de fonctions variées; les erreurs sont étudiées en développant certaines de ces fonctions par la formule de Taylor au voisinage de l'origine.

Rien ne permettant de prévoir *a priori* si les équations du système obtenu sont compatibles ou non, si elles ont des racines réelles ou imaginaires et si ces racines sont contenues dans le domaine d'intégration, nous avons dû faire trois essais de difficulté rapidement croissante.

*Premier essai.* — D'après la considération énumérative et les résultats précédents, nous avons choisi 17 points. Le système, du huitième degré,

comporte 45 équations et 51 inconnues. En choisissant des points symétriques par rapport aux axes et aux bissectrices, puis 4 points sur les axes, 4 points sur les bissectrices et l'origine le système se réduit à 9 équations et 8 inconnues. Il est incompatible.

*Deuxième essai.* — Avec $N + 1 = 21$ points; après le choix des points particuliers, dont 4 sur les axes, le système du huitième degré se réduit à 9 équations et 9 inconnues (au lieu de 63). Ce système ayant des racines imaginaires, les résultats obtenus ne conviennent pas au calcul numérique des intégrales doubles.

*Troisième essai.* — $N + 1 = 25$ points : l'origine et trois groupes de 8 points symétriques par rapport aux axes et aux bissectrices, chaque groupe étant fonction d'un point dont on détermine les coordonnées. Le système se réduit à 9 équations et 10 inconnues. Les racines du système dépendent d'un paramètre, désigné dans la suite par $\lambda$, dont certaines valeurs seules conviennent. La solution a été déterminée pour plusieurs valeurs de $\lambda$ et indiquée dans le tableau suivant; la valeur $\lambda = 4$ est l'une des valeurs limites de $\lambda$, elle correspond au cas où l'un des groupes se réduit à quatre points sur les bissectrices. Dans ce cas il existe deux solutions qu'on trouve dans le tableau.

Dans tous les cas, $x$, $y$; $u$, $v$; $z$, $w$, désignent respectivement les coordonnées définissant les trois groupes de points, les coefficients $H_k$ étant désignés par H, K, L, M, ce dernier relatif à l'origine.

Ces valeurs $x_k$, $h_k$, $H_k$ déterminées avec 10 décimales exactes donnent, dans la vérification du système, des résidus variant de $10^{-7}$ à $10^{-12}$, mais en général inférieurs à $10^{-10}$.

| $\lambda$. | $x_k$. | $y_k$. | $H_k$. |
|---|---|---|---|
| 4 (2 solutions)... | $x = 0,949\,060\,075\,4$ | $y = 0,701\,265\,374\,1$ | $H = 0,098\,841\,123\,8$ |
| | $u = 0,853\,956\,295\,7$ | $v = 0,076\,894\,190\,29$ | $K = 0,138\,364\,283\,2$ |
| | $z = 0,488\,926\,857\,0$ | $w = z$ | $L = 0,394\,301\,943\,4$ |
| | | | $M = 0,526\,748\,970\,4$ |
| | $x = 0,964\,802\,121\,03$ | $y = 0,348\,000\,000\,7$ | $H = 0,085\,743\,409\,75$ |
| | $u = 0,656\,403\,845\,9$ | $v = 0,301\,723\,668\,6$ | $K = 0,282\,887\,411\,8$ |
| | $z = 0,853\,634\,854\,0$ | $w = z$ | $L = 0,131\,051\,113\,9$ |
| | | | $M = 0,526\,748\,972\,0$ |
| 5 (1 solution).... | $x = 0,944\,699\,556\,1$ | $y = 0,712\,812\,120\,7$ | $H = 0,094\,437\,016\,09$ |
| | $u = 0,888\,064\,988\,35$ | $v = 0,120\,416\,307\,5$ | $K = 0,105\,811\,920\,7$ |
| | $z = 0,599\,262\,663\,7$ | $w = 0,370\,364\,694\,3$ | $L = 0,233\,907\,442\,3$ |
| | | | $M = 0,526\,748\,967\,28$ |
| $2^2 5^2$ (1 solution)... | $x = 0,947\,702\,455\,1$ | $y = 0,704\,961\,058\,4$ | $H = 0,097\,283\,671\,54$ |
| | $u = 0,560\,793\,226\,6$ | $v = 0,413\,661\,387\,8$ | $K = 0,212\,132\,462\,8$ |
| | $z = 0,866\,435\,090\,8$ | $w = 0,087\,527\,718\,58$ | $L = 0,124\,740\,244\,2$ |
| | | | $M = 0,526\,748\,971\,7$ |

Il y a avantage à choisir les valeurs correspondant à $\lambda = 4$, puisqu'on ne considère alors que 21 points. Dans le cas de fonctions paires et symétriques en $x$ et $y$ il suffit de faire le calcul pour un point de chaque groupe

et de multiplier le résultat par le nombre de points du groupe. Le calcul est généralement plus rapide que par l'application d'une formule propre aux intégrales simples en intégrant d'abord en $x$, puis en $y$.

*Comparaison.* — La précision obtenue est plus grande qu'en intégrant d'abord en $x$ avec 5 abscisses, puis en $y$ avec 5 abscisses, par les méthodes des trapèzes, côtes, Simpson, Tchebichef. Celle de Gauss, employée de même, donne des résultats qui oscillent autour de ceux obtenus par la méthode approchée propre aux intégrales doubles, mais les calculs sont souvent plus longs. Méthode mauvaise, comme toutes les autres, pour certaines fonctions telle que $(1 + xy)^{-1}$.

*Précision.* — Les fonctions ayant servi à étudier la précision de la méthode comprennent des polynomes, exponentielles, fonctions trigonométriques et fractions. Certaines de ces dernières présentant des singularités aux limites. Dans le cas de polynomes dont le degré est égal ou inférieur à 8, la précision est du même ordre de grandeur que le nombre de chiffres déterminés pour $x_k$, $y_k$, $H_k$. L'interpolation est bonne.

Il est intéressant d'évaluer l'erreur obtenue en utilisant le développement de Taylor de la fonction $f(x, y)$ autour de l'origine. L'erreur dépend des termes de degré supérieur ou égal à 10 dans le développement de Taylor. La précision obtenue dépend donc de la convergence de la série qui représente la fonction au voisinage de l'origine. Dans ces conditions il est illusoire d'établir sur la base d'un développement de Taylor une formule d'erreur.

*Conclusion.* — Pour augmenter la précision il faudrait élever le degré des polynomes considérés. Les difficultés rencontrées en résolvant le système obtenu croissent très rapidement. Mais la précision du dispositif actuel est suffisante dans la plupart des applications à la physique et aux calculs techniques.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) H. Mineur, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1166.

(*Département de Mécanique de la Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Stabilisation d'une méthode d'intégration numérique des équations différentielles du premier ordre.* Note (*) de M. **François Fraboul**, présentée par M. Henri Villat.

L'introduction dans la méthode de Milne d'une formule « corrector » à coefficients fonctions du pas $h$, peut conduire à la stabilisation de cette méthode, en un sens précisé dans cette Note. Un exemple numérique est donné.

1. Soit $x(t)$ la solution du problème de conditions initiales

(1.1) $$x' = \frac{dx}{dt} = f(t, x), \qquad x(t_0) = x_0.$$

Des valeurs approchées de $x(t)$ seront fournies par la formule « corrector »

(1.2) $$\sum_{j=0}^{k} \alpha_{k,j}\, x_{n+j} - h \sum_{j=0}^{k} \beta_{k,j}\, x'_{n+j} = 0$$

associée à une formule « predictor ». On a posé

$$x_{n+j} = x(t_0 + (n+j)\,h).$$

Introduisons l'opérateur linéaire L

(1.3) $$\mathrm{L}(x(t)) = \sum_{j=0}^{k} \alpha_{k,j}\, x(t+jh) - h \sum_{j=0}^{k} \beta_{k,j}\, x'(t+jh)$$

et conservons l'hypothèse simplificatrice

$$\frac{\partial f}{\partial x}(t, x) = \mathrm{Cte} = \lambda,$$

sur l'intervalle d'intégration, qui conduit [*cf.* (1)] à l'équation caractéristique

(1.4) $$\rho_k(z) - q\sigma_k(z) = 0 \qquad (q = \lambda h),$$

où $\rho_k(z)$ et $\sigma_k(z)$ sont les polynomes de Dahlquist [*cf.* (1) et (2)]. Nous savons que l'opérateur (1.3) est numériquement stable si et seulement si les racines de (1.4) sont toutes à l'*intérieur* du cercle unité.

2. L'erreur de troncature locale d'un opérateur (1.3), à noyau de signe constant sur (o, $k$), et d'ordre algébrique $p$, est [*cf.* (2)]

(2.1) $$\mathrm{L}(x(t)) = (-1)^{p+1}(b_{k,p} - \mathrm{S}_{k,p})\, h^{p+1} x^{(p+1)}(\theta).$$

G. Dahlquist (1) a montré l'existence d'opérateurs (1.3) d'indice $k$ pair, et d'ordre $p = k + 2$ présentant une instabilité numérique; pour un tel opérateur, on aura

(2.2) $$\mathrm{L}(x(t)) = \mathrm{S}_{k,k+2}\, h^{k+3} x^{(k+3)}(\theta).$$

Un opérateur L, présentant une instabilité numérique, sera dit « stabilisé », s'il est possible de déterminer un opérateur S de même *indice*, dont les

coefficients sont « voisins » de ceux de L, et dont l'erreur de troncature est par rapport à $h$ un infiniment petit de même *ordre* que celle de L. Pour définir S, utilisons un opérateur « associé » $L^*$ d'indice $k$ et d'ordre $k+1$ [pour l'existence de $L^*$, *cf.* (¹) et (³)]. Envisageons les opérateurs $S = L - sL^*$ ; un tel opérateur répond à nos exigences s'il est possible de déterminer $s = s(h)$ (« fonction stabilisatrice » telle que

(2.3 *a*) l'opérateur $S = L - s(h) L^*$ soit stable,

(2.3 *b*) $s(h) = h^\gamma s_1(h), \quad s_1(0) \neq 0 \quad (\gamma \geq 1)$.

En effet, (2.1) permettra alors d'écrire

$$S(x(t)) = h^{k+3}[S_{k,k+2}x^{(k+3)}(\theta) + h^{\gamma-1}s_1(h)\, S^*_{k,k+1}x^{(k+2)}(\theta)]. \quad (2.4)$$

3. Cas de l'opérateur associé à la formule de Simpson ($k = 2$, $p = 4$) : On a alors

$$L(x(t)) = -\frac{h^5}{90}x^{(5)}(\theta). \quad (3.1)$$

En utilisant le critère (2.8) de la Note (²), on vérifie que les opérateurs d'indice 2 et d'ordre 3 sont bien de la forme $S = L - sL^*$, avec

$$L^*(x(t)) = x(t+h) - x(t) - \frac{h}{12}[-x'(t+2h) + 8x'(t+h) + 5x'(t)], \quad (3.2)$$

$L^*$ est d'indice 2, d'ordre 3 et à noyau positif; on déduit de (2.1) que

$$L^*(x(t)) = \frac{h^4}{24}x^{(4)}(\theta^*). \quad (3.3)$$

Si l'on applique à l'équation (1.6) associée à S, le critère de stabilité établi dans (¹) : S est stable si et seulement si le point $(q, s)$ vérifie les inégalités

$$q(s-2) > 0, \qquad 2 - s - \frac{qs}{2} > 0, \qquad 2s + \frac{2q}{3} - \frac{qs}{3} > 0 \quad (3.4)$$

et, en outre (pour assurer la convergence des itérations),

$$\left|\frac{q}{3}\left(1 + \frac{s}{4}\right)\right| < 1. \quad (3.5)$$

Ces inégalités définissent une région R non vide du plan facile à déterminer; il est, par suite, possible de choisir une fonction $s(h)$, vérifiant (2.3 *b*) dont le graphe appartient à R pour $|h| < h_0$ : par exemple,

$$s = mq = m\lambda h, \qquad \text{avec} \quad m \leq -\frac{1}{3}.$$

L'erreur de troncature de S (associé à $s = mq$) devient, d'après (2.4),

$$S(x(t)) = h^5\left[-\frac{1}{90}x^{(5)}(\theta) - \frac{m\lambda}{24}x^{(4)}(\theta^*)\right]. \quad (3.6)$$

Notons qu'on peut choisir $m$ de façon à diminuer le coefficient de $h^5$.

4. *Exemple.* — Le problème $x' = -x$, $x(0) = 1$ a été résolu, d'une part par la méthode de Milne (ordre 4), d'autre part par la méthode du paragraphe 3, en prenant la même formule « predictor » et pour fonction stabilisatrice $s = 0{,}4\,h$. Les calculs, effectués sur I. B. M. 650, ont conduit, après 200 pas, au résultat suivant :

| | Erreur. | |
|---|---|---|
| Pas. | Méthode de Milne. | Méthode de Milne « stabilisée ». |
| $h = 0{,}05$ ............... | $20{,}6.10^{-9}$ | $-0{,}2.10^{-9}$ |

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) G. DAHLQUIST, *Stability and error Bounds in the numerical integration of ordinary Differential Equations*, Kungl. Tekn. Högsk. Handl., Stockholm, 1959.

(2) F. FRABOUL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 59.

(3) P. HENRICI, *Discrete Variable Methods in ordinary Differential Equations*, John Wiley and Sons, New York et Londres, 1962.

(4) F. FRABOUL, *Un critère de stabilité pour l'intégration numérique des équations différentielles* (*Chiffres*, 1, 1962).

*(Centre de Calcul scientifique de l'École Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes.)*

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur une possibilité d'étude des bords libres des plaques fléchies.* Note (*) de M. **Robert L'Hermite**, présentée par M. Albert Caquot.

Soit une plaque mince à bords rectilignes fléchie sous une charge normale posée sur son contour $c$ (*fig.* 1). L'équation de flexion de cette plaque est

$$D^2 M_0 = -q \qquad \text{avec} \quad M_0 = \frac{M_{x0} + M_{y0}}{1+\sigma},$$

où M désigne les moments de flexion et $\sigma$ le coefficient de Poisson.

Faisons, le long d'une droite $d$ une coupure qui sectionne la plaque en deux tronçons A et B. Cherchons quelle distribution de moments extérieurs $M_n$ et $M_t$ il faut appliquer pour que $M_0$ reste constant. Écrivons

$$M_i(s) = \frac{M_n + M_t}{1+\sigma}.$$

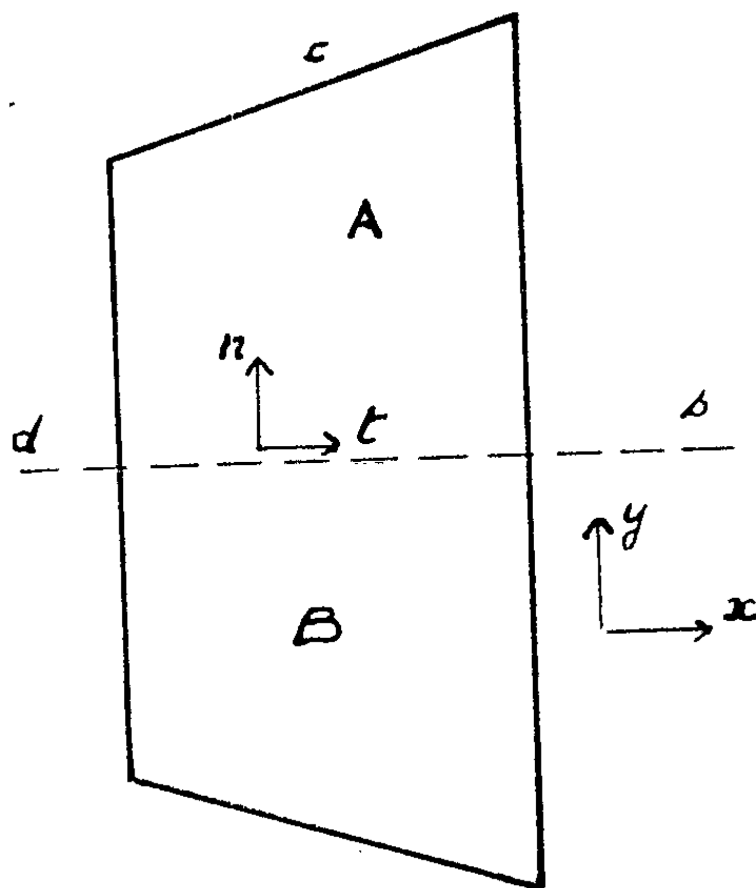



Fig. 1.

On constate tout d'abord que $\Delta^2 M_i(A) = 0$ à l'intérieur du domaine A. Si l'on applique la formule de Green, on trouve que $M_i$ doit être nul dans le domaine A à condition que $dM_i/dn$ soit nul le long de la droite $d$. Ceci impose la condition suivante sur la coupure :

$$\frac{dM_n}{dn} + \frac{dM_t}{dn} = 0.$$

Cette condition est réalisée lorsque la droite $d$ correspond à une ligne sans effort tranchant normal avec une distribution symétrique de $M_0$. Il en résulte la proposition suivante :

*Dans une plaque mince fléchie posée sur des bords rectilignes et chargée de telle manière qu'on puisse y trouver une droite le long de laquelle* $M_0$ *passe par un maximum ou un minimum par rapport à sa normale, il est*

*possible de couper cette plaque le long de ladite droite sans modifier les valeurs de* $M_0$.

Supposons maintenant qu'on connaisse en un point de $d$ les valeurs initiales avant coupure du moment normal $M_{0n}$ et du moment tangentiel $M_{0t}$, on obtiendra après coupure :

$$M_{cn} = 0 \quad \text{et} \quad M_{ct} = M_{0n} + M_{0t}.$$

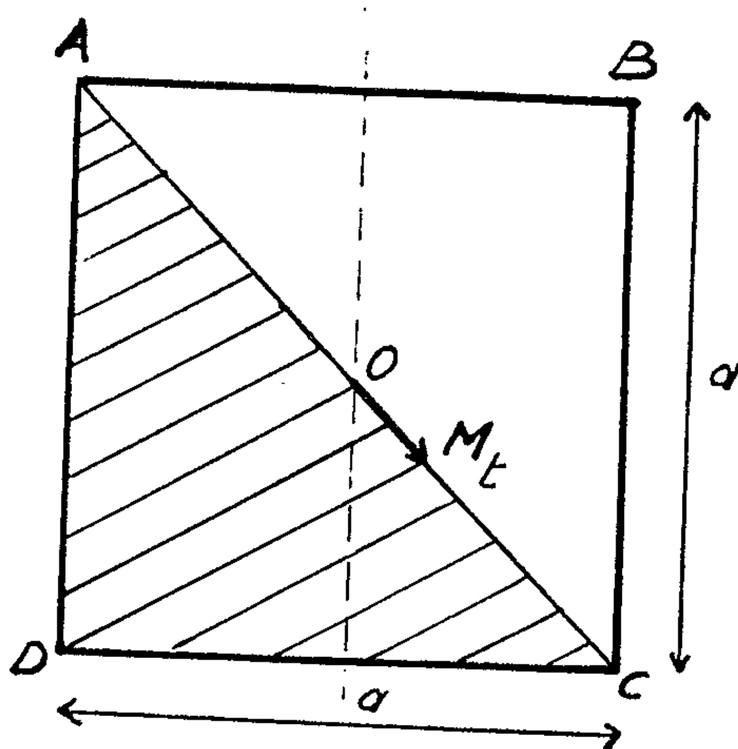



Fig. 2.

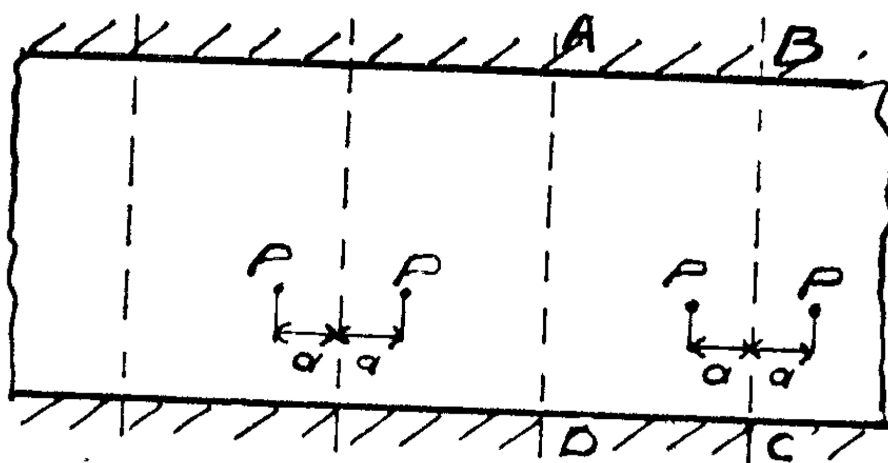



Fig. 3.

Si l'on prend par exemple le cas d'une plaque carrée chargée uniformément (*fig.* 2), les moments au centre sont dans les deux directions orthogonales 0,0479 $qa^2$, où $q$ est la charge par unité de surface. Après coupure suivant une diagonale ou suivant un axe donné on obtient comme moment tangentiel, au bord, en O : $M_t = 0{,}0958\ qa^2$.

Il est possible de cette manière d'effectuer par symétrie de forme et de chargement de nombreux calculs des moments sur les bordures libres. On peut encore sur une bande indéfinie opérer de la manière indiquée par la figure 3, en effectuant des coupures parallèles et obtenir les moments en bordure de dalles libres sur leurs côtés latéraux AD et BC.

Il est à noter que lorsque deux coupures sont sécantes, le point de croisement est un point singulier où $M_0$ ne s'annule pas. Il subsiste un moment réactif dont il faut tenir compte pour rétablir l'équilibre.

(*) Séance du 1er avril 1963.

AUTOMATIQUE. — *A propos de la distorsion dans certains systèmes de commande non linéaires.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Gille** et **Louis-Mozart Boisvert**, transmise par M. Charles Camichel.

On considère habituellement comme intuitif que la sortie d'un système non linéaire soumis à une entrée sinusoïdale est d'autant plus éloignée d'une sinusoïde pure (distorsion importante) que le système est fortement non linéaire, i. e. éloigné d'un modèle linéaire.

Or, en étudiant les réponses sous-harmoniques d'ordre 3 d'un système régi par une équation de Duffing [1] :

$$\ddot{v} + \gamma\dot{v} + kv + qv^3 = \mathrm{E}\cos n\omega t,$$

nous avons constaté pour $\gamma = 0{,}1$ que la réponse est d'autant mieux sinusoïdale que le coefficient non linéaire $q$ est grand (comparer les trois enregistrements de la figure, pour une variation de $q$ dans un rapport extrême de 1 à 250).

Ce paradoxe se vérifie en comparant les amplitudes $\rho$ du sous-harmonique et $u$ de l'harmonique de fréquence $n\omega$. On a en effet [2] :

$$u = \frac{\mathrm{E}}{k - n^2\omega^2},$$

formule dont nous avons vérifié expérimentalement la validité quel que soit $q$ en l'absence de sous-harmonique lorsqu'on est assez éloigné de la fréquence naturelle du système linéaire; en présence de sous-harmonique elle se vérifie très bien pour $q$ faible, et à 30 % près pour $q = 10$. D'autre part :

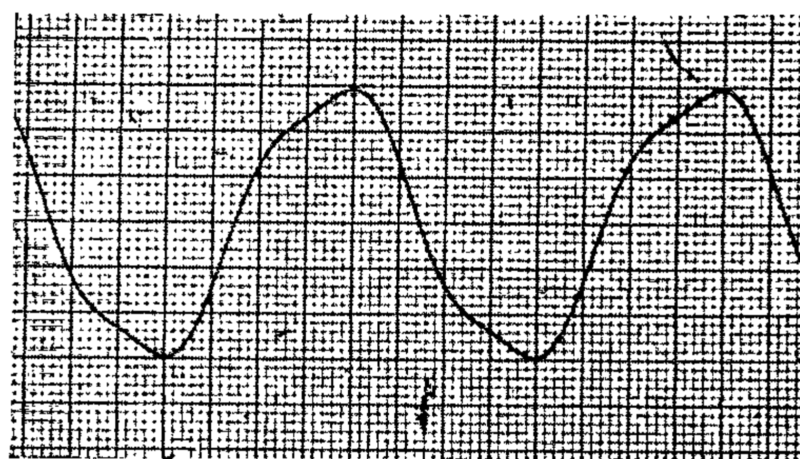
$$\rho^2 = \frac{\omega^2 - k}{\frac{3q}{4}} - \frac{7}{4}u^2,$$

formule vérifiée expérimentalement à 10 % près dans tous les cas. On en déduit le coefficient de distorsion $u/\rho$ ;

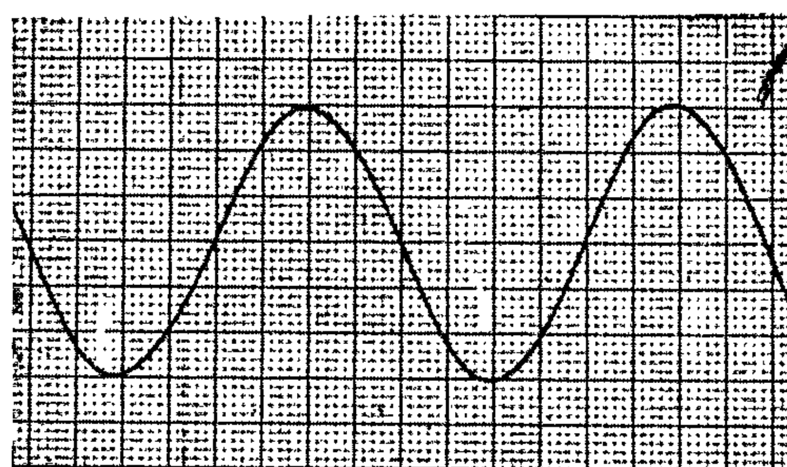
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $q$ ............ | 0,04 | 0,4 | 2,0 | 10 |
| $\frac{u}{\rho}$ (%) ........ | 11 | 4 | 3,2 | 1,1 |

Ce phénomène s'explique physiquement par les considérations suivantes. La fréquence de résonance du sous-harmonique augmente à mesure que $q$ augmente. D'autre part, la résonance sous-harmonique existe quand l'amplitude de la composante fondamentale (fréquence de l'excitation) est faible, sinon on aurait résonance à cette dernière fréquence. En d'autres

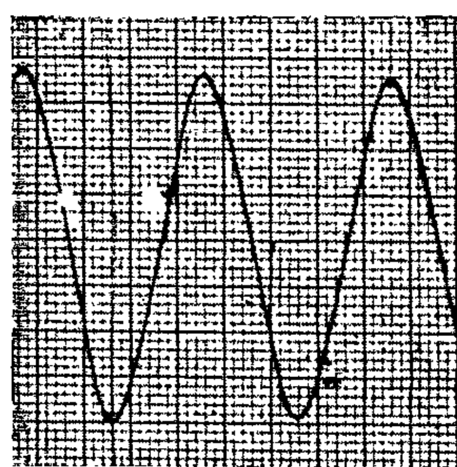
termes, on aura résonance sous-harmonique lorsque le système sera antirésonant à la fréquence d'excitation. Or l'amplitude de la sortie, à la fréquence d'excitation, est faible quand le système est antirésonant, et



$q = q'$.



$q = 50q'$.



$q = 250q'$.

diminue rapidement quand la fréquence augmente : (aux faibles amplitudes de la variable, le terme non linéaire a peu d'effet et l'amplitude de la sortie chute d'environ 12 dB par octave de la fréquence d'excitation), et cette variation d'amplitude est beaucoup plus rapide que celle du sous-harmonique pour les fréquences correspondantes.

Cette propriété présente un intérêt théorique : Il a été en effet récemment montré (3) que la méthode de variation des constantes (4) s'applique

d'autant mieux que la sortie est proche d'une sinusoïde. L'emploi de cette méthode et des représentations qui en dérivent, telles que la représentation d'Andronov et Vitt (5), se trouve donc justifié pour l'étude des sous-harmoniques de Duffing dans le cas d'une non-linéarité forte.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) G. Duffing, *Erzwungene Schwingungen bei veränderliche Eigenfrequenz*, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1917, 141 pages.

(2) Ch. Hayashi, *Forced Oscillations in non-linear systems*, Nippon Printing and Publishing Co., Osaka, 1953, (164 pages), p. 50.

(3) Kazakevič, *Calcul approché de quelques types de systèmes autonomes à non-linéarité forte* (en russe) (*Avtomatičeskoe upravlenie i vyčislitel'naja tekhnika*, vypusk 5, Mašgiz, Moscou, 1962, p. 365-442).

(4) J.-C. Gille, P. Decaulne et M. Pélegrin, *Méthodes modernes d'étude des systèmes asservis*, Dunod, Paris, 1960, (460 pages), p. 329-332.

(5) A. Andronov et A. Vitt, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 559.

(*Centre d'Études et de Recherches en Automatique,*
*32, boul. Victor, Paris, 16e,*
*Département Génie électrique, Université Laval, Québec.*)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Observation de la vapeur d'eau sur la planète Vénus.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Lallemand.

Les comparaisons photométriques de la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau sur Vénus et la Lune en haute montagne en hiver révèlent au moins $10^{-2}$ g/cm² de vapeur d'eau au-dessus de la couche nuageuse élevée de Vénus. Les voiles nuageux peuvent donc être de la glace ou de l'eau.

La nature des formations nuageuses qui recouvrent la surface de la planète Vénus a fait l'objet de spéculations : selon B. Lyot ([1]), Menzel et Whipple ([2]), C. Sagan ([3]), il s'agirait de gouttelettes ou cristaux d'eau; selon R. Wildt ([4]) du formol $CH_2O$; selon G. P. Kuiper ([5]) du sur-oxyde de carbone $C_3O_2$; selon A. Dauvillier ([6]) du nitrite d'ammonium $NH_4NO_2$, selon Y. Mintz ([7]) d'un brouillard d'hydrocarbure; selon Opik ([8]) de poussières de silice. Nos observations visuelles, polarimétriques, photographiques pratiquées depuis 1943 [([9]), ([10])] semblèrent compatibles avec l'eau en très fines gouttelettes ou cristaux.

Ni les spectres à grande résolution, ni les mesures radioélectriques, ni les observations en ballon, ni même les premières sondes spatiales ne purent encore lever l'ambiguïté.

*Procédés.* — J'ai indiqué dans une Note précédente ([11]) que, pendant les mois rigoureux de l'hiver, au sommet de montagnes élevées, l'atmosphère ne contient plus qu'une très faible quantité d'eau, par exemple au Jungfraujoch à l'altitude de 3 600 m dans les Alpes suisses. J'ai décrit le télescope infrarouge de 50 cm à spectrophotomètre polarisant réalisé pour tirer parti de cette propriété.

La lumière traverse un filtre polarisant de Lyot à quatre lames de quartz. Entre la dernière lame et le dernier polariseur, un modulateur tourne le plan de polarisation de 90°, périodiquement et rapidement. Le filtre isole successivement, avec la même transmission, la région spectrale de la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau, puis les deux régions contiguës; ainsi le flux lumineux se trouve modulé par l'absorption de la bande. Une cellule photoélectrique délivre un courant alterné, qui est amplifié et redressé en synchronisme avec la modulation. Le signal proportionnel à l'intensité de la bande est annulé par un compensateur optique étalonné directement en quantité d'eau à la pression atmosphérique ordinaire.

*Élimination des bandes du* $CO_2$. — Le spectre de Vénus se distingue de celui de la Lune par des bandes supplémentaires provenant du $CO_2$, en particulier les deux fortes raies 003 à 1,438 μ et 301 à 1,535 μ. Pour amoindrir leurs effets, j'ai centré le filtre polarisant sur la longueur d'onde 1,385 μ, avec pour demi-largeur 0,450 μ. Le spectre cannelé de la lame la plus épaisse donne une transmission nulle pour 1,430 μ et pour 1,530 μ, et absorbe les deux bandes précédentes. J'ai modulé la lumière

avec la lame d'épaisseur moitié. Pour l'une des positions du modulateur, le filtre transmet la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau intégralement. Pour l'autre position, le filtre transmet en partie les faibles bandes 321, 241, et 003* du $CO_2$; elles donnent un signal de sens opposé à celui de la vapeur d'eau, dont on peut corriger les mesures.

Le calcul de ce signal parasite, exprimé en quantité de vapeur d'eau, donne environ — $1,2 . 10^{-2}$ g/cm². La détermination directe en comparant les déviations sur Vénus et la Lune lorsque la bande 1,4 μ de l'eau est juste saturée, donne l'équivalent de — $1,8 . 10^{-2}$ g/cm² d'eau.

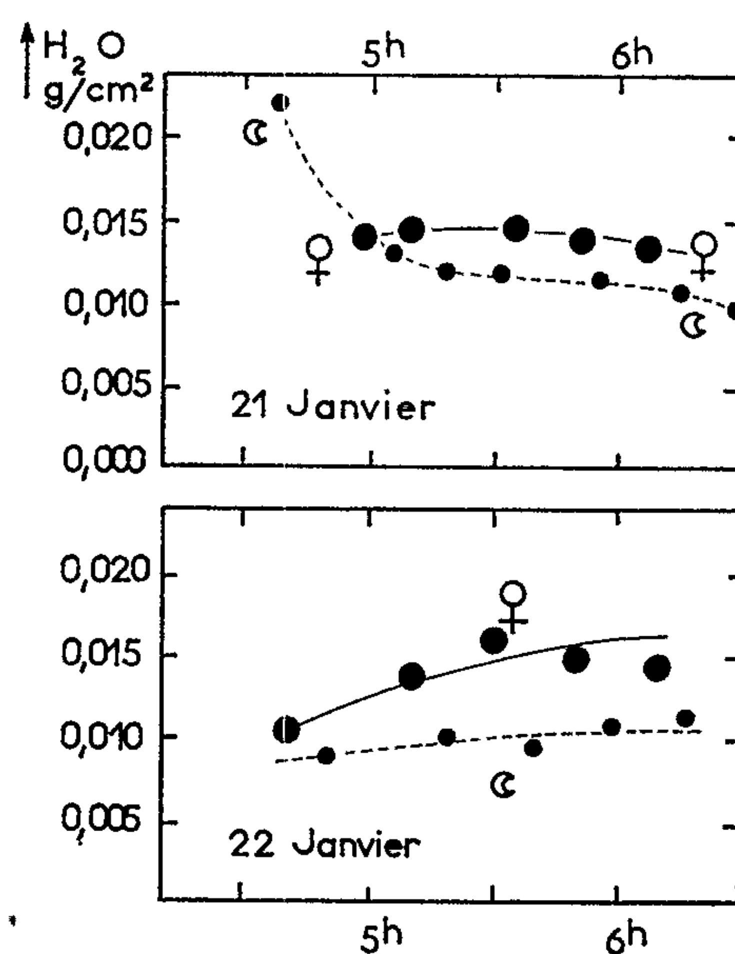



Fig. 1.

*Observation de la vapeur d'eau.* — J'ai mis à profit l'occultation de Vénus par la Lune qui se produisit le 21 janvier 1963 à 18 h. Depuis le Jungfraujoch, je pouvais observer ce jour, de 5 h à 6 h 20 m T. U., tandis que la Lune était à 7° de Vénus. Le lendemain, dans les mêmes conditions, la Lune était à 6°. Vénus s'élevait de 8° à 19° au-dessus de l'horizon. Les circonstances météorologiques furent exceptionnelles; un anticyclone sur l'Europe, une dépression en Finlande, conduisirent un flux rapide d'air en provenance du pôle nord, très froid, et presque totalement privé de vapeur d'eau. L'hygromètre descendit à 11 %. L'intensité de la bande 1,4 μ donna l'équivalent pour la pression atmosphérique ordinaire de $1,0 . 10^{-2}$ g/cm² d'eau condensable seulement, pour toute l'atmosphère au-dessus de la Station.

M. Spaak et moi-même relevions des mesures alternées sur la Lune et Vénus durant chacune des deux matinées. Les valeurs sur Vénus (*fig.* 1) excédèrent toujours celles sur la Lune, malgré le signal négatif donné par le $CO_2$. La vapeur d'eau existe donc sur Vénus.

Les mesures préliminaires recueillies les 14, 16 et 20 janvier confirment ce résultat; sur la figure 2, les abscisses donnent l'intensité totale de la bande 1,4 μ le long du trajet optique; les ordonnées reportent les différences des signaux relevés sur Vénus et la Lune. La courbe tracée est la dérivée de la courbe de croissance de la bande, relevée expérimentalement et ajustée pour encadrer les mesures. En A, la bande est saturée, le signal provient de $CO_2$ seulement; en B, la vapeur d'eau s'ajoute au $CO_2$. La différence donne $2,8.10^{-2}$ g/cm² attribuable à l'eau de l'atmosphère de Vénus. Sous l'angle de phase 91°, le trajet optique moyen dans l'atmosphère

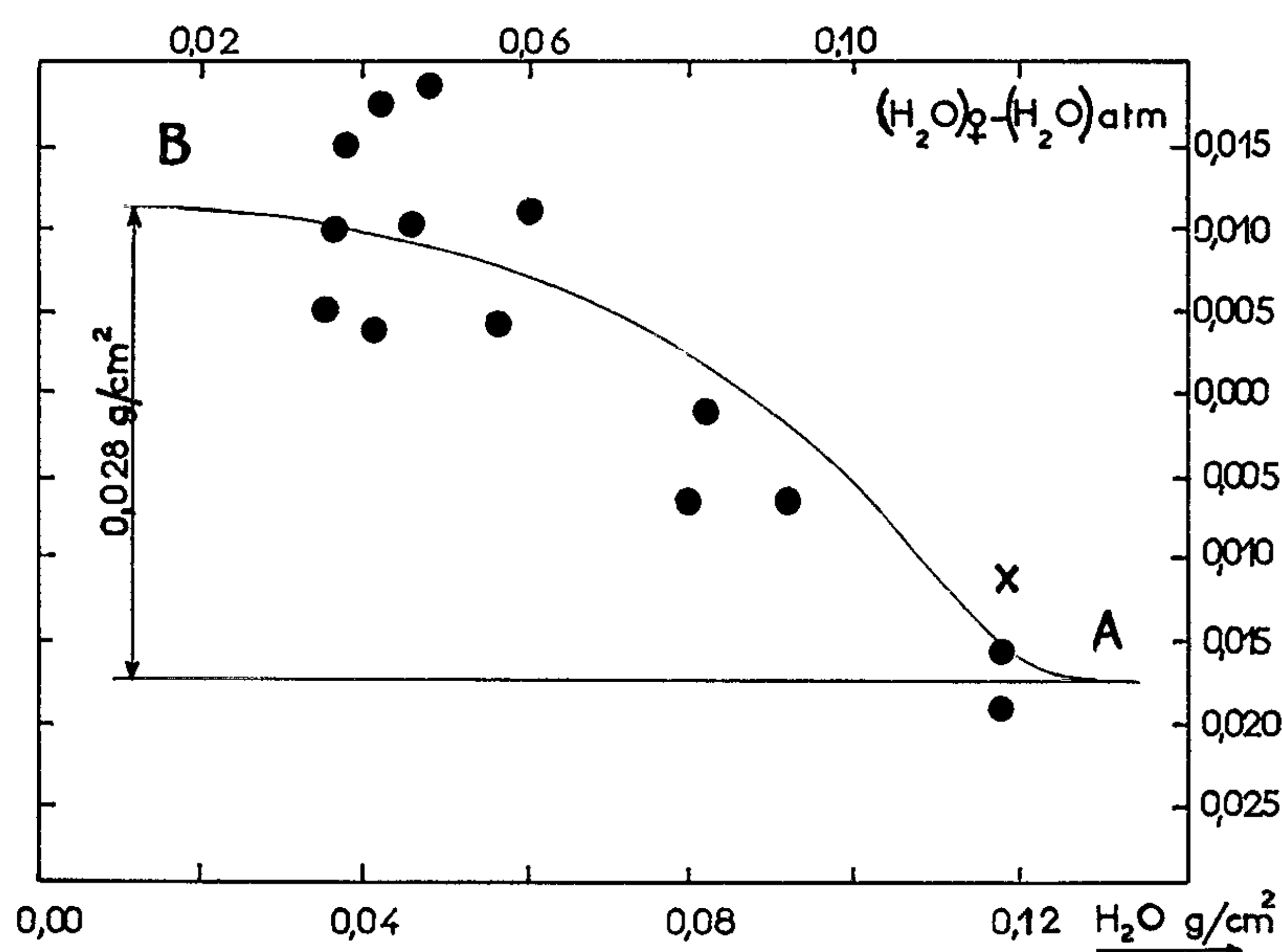



Fig. 2.

de Vénus vaut 4,0 fois le trajet vertical, la quantité d'eau observée au-dessus de la couche nuageuse visible est donc, sous la pression atmosphérique normale, $0,7.10^{-2}$ g/cm².

La pression sur Vénus au niveau des nuages étant certainement faible, la valeur précédente doit être augmentée et dépasse probablement $10^{-2}$ g/cm². Si les nuages sont constitués de cristaux d'eau, la réflexion sur la glace donne un faible signal négatif et la quantité d'eau estimée serait encore légèrement augmentée dans ce cas.

*Nature des nuages.* — La détermination précédente est compatible avec des nuages d'eau ou de glace, au moins dans les couches atmosphériques élevées. En effet, lors de mon vol en ballons stratosphériques du 22 avril 1959, j'ai trouvé entre l'altitude de 13 km et la limite de l'atmosphère terrestre une quantité d'eau comprise entre $1,0.10^{-2}$ et $1,5.10^{-2}$ g/cm². Ainsi, vue de l'espace, malgré ses océans, la Terre supposée complètement recouverte de nuages élevés ne montrerait pas une teneur en eau supérieure à celle relevée sur Vénus.

En supposant les nuages de Vénus formés d'eau, il y aurait saturation complète à leur niveau; la température y est voisine de —40°C ([12]) et le gradient thermique vertical voisin de 10°C/km; le tableau suivant donne une répartition vraisemblable de la vapeur d'eau dans les couches observables. La quantité totale estimée, voisine de $1,15.10^{-2}$ g/cm², est compatible avec la valeur observée.

| Tranche d'air au-dessus des nuages (km). | Température (°C). | Quantité d'eau saturante dans la tranche (g/cm²). | Humidité estimée (%). | Quantité d'eau dans la tranche (g/cm²). |
|---|---|---|---|---|
| 0,0-0,5 | —40 | 0,0060 | 100 | 0,0060 |
| 0,5-1,0 | —45 | 0,0040 | 60 | 0,0024 |
| 1,0-2,0 | —50 | 0,0040 | 30 | 0,0012 |
| 2,0-3,0 | —55 | 0,0030 | 20 | 0,0006 |
| 3,0-7,0 | (—60) | (0,0040) | 20 | 0,0008 |
| Au-dessus de 7,0 | - | - | - | (0,0005) |
| | | | TOTAL | $1,15.10^{-2}$ g/cm² |

(*) Séance du 1er avril 1963.
(1) B. LYOT, *Thèse*, Paris, 1929.
(2) P. H. MENZEL et F. L. WHIPPLE, *P. A. S. P.*, 67, 1955, p. 161.
(3) C. SAGAN, *Icarus*, 1, 1962, p. 151.
(4) R. WILDT, *Ap. J.*, 92, 1940, p. 247.
(5) C. P. KUIPER, *Astron. J.*, 62, 1947, p. 245.
(6) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1257.
(7) Y. MINTZ, *Planetary and Space Science*, 5, 1961, p. 141.
(8) E. J. OPIK, *Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 2818.
(9) A. DOLLFUS, *L'Astronomie*, novembre 1955, p. 414.
(10) A. DOLLFUS, *Thèse*, Paris, 1955 et Suppl. *Ann. Aph.*
(11) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3009.
(12) J. STRONG et W. SINTON, *Ap. J.*, 131, 1960, p. 470.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Conditions aux limites et détermination des solutions régulières de l'équation des champs électriques ionisés.* Note (*) de M. **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

L'intégration de l'équation des champs ionisés fait apparaître des singularités dont certaines (les « arêtes ») sont incompatibles avec l'existence d'un terme de diffusion, et par suite physiquement impossibles. On indique la manière de choisir les conditions aux limites pour éviter cette difficulté, une méthode générale de calcul des solutions acceptables, et un exemple d'application dans un cas nouveau.

Dans un précédent travail, nous avons mentionné diverses intégrales nouvelles de l'équation des champs électriques ionisés ($a$) sans terme de diffusion et indiqué que ces intégrales peuvent renfermer des singularités du type « arête » qui sont incompatibles avec l'équation ($b$) contenant un terme de diffusion, et imposent des conditions supplémentaires aux électrodes, de telle sorte que le problème ($a$) n'est pas toujours « bien posé » si l'on se donne les potentiels $V_e$ et $V_r$ des surfaces émettrices $S_e$ et réceptrices $S_r$ ainsi que la densité $\rho$ sur l'une d'elles.

Pour éclaircir cette difficulté, j'ai examiné les solutions de ($b$) dans des cas simples réductibles à des fonctions connues comme le champ unidimensionnel ou le champ radial. On constate alors que le problème où l'on se donne $V_e$, $V_r$, $\rho_e$, $\rho_r$, ($\rho_e \times \rho_r > 0$) est bien posé et a toujours une solution régulière. Si l'énergie thermique $\varphi$ des ions est très petite, cette solution ne diffère pratiquement pas d'une solution régulière de ($a$), sauf au voisinage immédiat de $S_r$ où elle s'en écarte autant qu'il faut pour se rajuster à la valeur $\rho_r$ arbitrairement choisie. Ailleurs la solution de ($b$), pratiquement confondue avec une solution régulière de ($a$), ne dépend pratiquement que de $V_e$, $V_r$, $\rho_e$. $S_e$ et $S_r$ ne jouent donc pas des rôles symétriques dans la solution de ($b$); $\rho_e$ commande tout le champ tandis que $\rho_r$ n'a aucune influence sensible, sauf très près de $S_r$.

Revenant à ($a$), on en conclut que la donnée de $V_e$, $V_r$, $\rho_e$, conduit certainement à une solution régulière (problème bien posé). Si l'on donne maintenant $V_e$, $V_r$, $\rho_r$, on a tantôt une des solutions régulières précédentes, tantôt une solution à arête. Le problème est donc mal posé pour les valeurs de $\rho_r$ situées en dehors d'un certain domaine.

Dans le cas unidimensionnel, par exemple, $V_e$ et $V_r$ étant donnés, on a la famille de solutions régulières de ($a$) quand $\rho_e$ varie de 0 à $+\infty$. Pour $\rho_e = 0$, le champ est uniforme; pour $\rho_e = +\infty$, il est en $(x - x_e)^{1/2}$. En même temps, $\rho_r$ croît de 0 à $\rho_{max} = (3/16\,\pi)\,(V_e - V_r)/(x_r - x_e)^2$. Pour $\rho_r > \rho_{max}$ on a une arête entre $S_e$ et $S_r$.

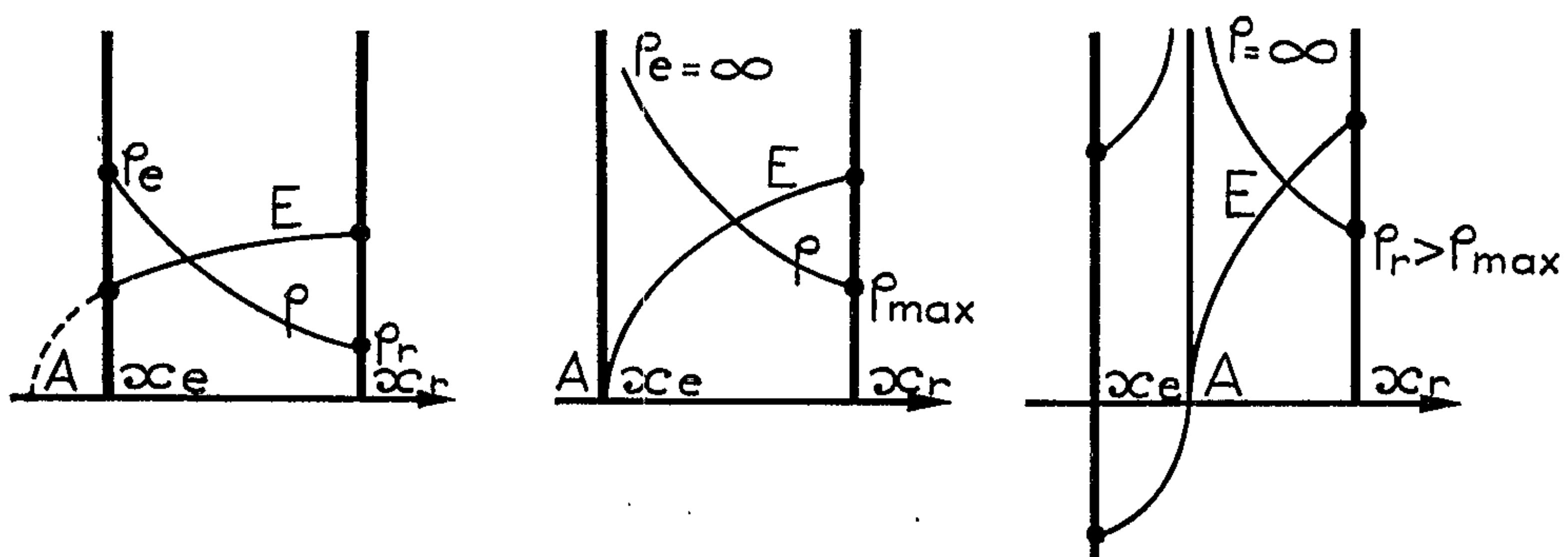
On peut interpréter ce fait en disant que le champ ionisé prolongé de $x = -\infty$ à $x = +\infty$ présente nécessairement une arête source quelque part. Si $\rho_r < \rho_{max}$, l'arête est en dehors du segment $S_e\,S_r$, à gauche de $S_e$. Si $\rho_r$ croît, l'arête se rapproche de $S_e$. Si $\rho_r = \rho_{max}$, elle l'atteint et $\rho_e = +\infty$.

Si $\rho_r > \rho_{max}$, l'arête pénètre dans le champ. Quand $\rho_r \to \infty$, elle tend vers le milieu de $S_e S_r$ (*fig.*).

La généralisation est simple. Pour des électrodes quelconques, on a toujours une solution possible et sans arête de (*a*) si l'on donne $V_e$, $V_r$ et $\rho_e$ de signe constant mais fonction quelconque sur $S_e$. Au contraire, les fonctions admissibles pour $\rho_r$ sont restreintes à une certaine classe; autrement on a une solution à arête ou pas de solution du tout. La formule

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_e} = 4\pi \int \frac{ds}{E} > 0 \qquad (c)$$

montre qu'on peut donner $\rho_e = +\infty$ en un nombre quelconque de points (ou en tous les points) de $S_e$, mais qu'il est interdit de le faire en un seul point de $S_r$, sous peine de créer une arête. Les restrictions imposées aux fonctions $\rho_r$ sont en fait bien plus sévères. Sur un dièdre rentrant, par




exemple, $\rho_r \sim r^m$ est interdite si $m$ est inférieur à un certain nombre *positif* dépendant de l'angle. Sur des plaques parallèles distances de $\pi$, on ne peut avoir $\rho_r \sim e^{-\lambda x}$ si $\lambda < 0{,}674$. La liberté de choisir $\rho_e$ selon une loi absolument quelconque est satisfaisante du point de vue physique, car l'émission ionique sur $S_e$ est généralement très irrégulière.

Les gorges, au contraire des arêtes, peuvent se rencontrer dans des solutions de (*a*), limites de solutions de (*b*) quand $\nu \to 0$, et par suite acceptables. Il suffit, pour avoir une gorge, de faire $\rho_e = 0$ en un point de $S_e$. En vertu de (*c*), $\rho = 0$ sur toute la ligne de force qui part de ce point. En fait, la valeur finie de $\nu$ ne permet pas aux gorges de rester à densité nulle, ni de s'étendre à l'infini. Elles sont néanmoins faciles à observer, à l'aval d'un col par exemple, tandis qu'il n'a pas été trouvé jusqu'ici d'arête véritable.

La détermination effective des solutions acceptables de (*a*) doit donc partir de $V_e$, $V_r$, $\rho_e$. On peut l'obtenir par une itération de (*c*) en partant d'un champ harmonique. Une complication matérielle du calcul numérique résulte du fait que les lignes de force changent à chaque itération. Toutefois, les problèmes déjà résolus indiquent que la rotation totale du champ reste petite, et ne dépasse pas quelques degrés. Il est donc admissible

d'appliquer $(c)$ à des lignes fixes, comme celles du champ harmonique, en faisant sur $\rho$ une erreur de quelques centièmes seulement. La simplification qui en résulte est considérable, et rend le calcul numérique facile sur une I. B. M. 7090.

Pour trouver approximativement la répartition des courants sur les électrodes réceptrices, on peut même se passer d'itération, en prenant le champ identique au champ harmonique, et en déterminant $\rho$ par $(c)$. L'erreur est souvent inférieure à 10 et même 5 % dans des cas déjà fort compliqués (fil-plan, réseau de fils-plans).

Un essai d'itération a été fait sur Gamma E. T. Bull, dans le cas des plaques parallèles réceptrices au potentiel zéro distances de $\pi$. Pour n'avoir qu'une variable $x$ ($Ox$ parallèle et équidistant aux plaques, $Oy$ perpendiculaire), on a supposé $\rho$ presque constante en $y$, ce qui est confirmé par ailleurs. On se donne pour $x = 0$ le champ sur $Ox$ $\mathrm{E}(0) = 1$ et la densité $\rho(0)$. Le champ sur l'axe créé au point $x_0$ par $\rho(x)$ est

$$4\int_0^x \rho(x)\,\mathrm{arc\,tg}\left[\frac{2\,e^{x-x_0}}{1-e^{2(x-x_0)}}\right]dx = \mathrm{E}(\rho, x_0);$$

on lui ajoute un champ harmonique $e^{-x}$ affecté d'un coefficient tel que $\mathrm{E}(0) = 1$, soit $\mathrm{E}(x) = e^{-x}[1 - \mathrm{E}(\rho, 0)] + \mathrm{E}(\rho, x)$. On part de $\mathrm{E}_1(x) = e^{-x}$, on en tire $\rho_1(x)$ par $(c)$, d'où

$$\mathrm{E}_2(x) = e^{-x}[1 - \mathrm{E}(\rho_1, x)] + \mathrm{E}(\rho_1, x).$$

De là $\rho_2(x)$ par $(c)$, etc. La convergence est excellente à $10^{-5}$ près à la dixième itération. Si $\rho(0)$ est faible, $\rho(x)$ est presque constante d'abord, puis décroît à grande distance comme $e^{-\lambda x}$ ($\lambda = 0{,}664$) tandis que $\mathrm{E}(x)$ décroît au début comme $e^{-x}$, puis à grande distance comme $e^{-\lambda x}$ également. Si $\rho(0)$ est grand, $\rho(x)$ décroît très vite, pour suivre plus loin la loi en $e^{-\lambda x}$, tandis que $\mathrm{E}(x)$ croît, passe par un maximum, puis décroît et suit enfin la même loi.

Tous ces résultats sont conformes aux observations expérimentales. Ils soulignent l'importance déjà mentionnée de la solution régulière unique sans gorge ni arête $\mathrm{V} = e^{-\lambda x} f(y)$ [1] vers laquelle tendent toutes les solutions régulières à grande distance, à un facteur constant près. L'existence de telles solutions asymptotiques est générale, et souvent les solutions régulières de types simples $[r^n f(\theta);\ e^{-x} f(y)]$ rentrent dans cette catégorie. Nous les discuterons dans un prochain travail.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) Dans une Note précédente nous avons écrit $e^{-x} f(y)$, mais la distance des plaques était 2,116 au lieu de $\pi$, et $2{,}116/\pi = 0{,}674$. La petite différence (0,674 — 0,664) vient de ce que nous avons supposé la densité constante en $y$, alors qu'elle décroît, en fait, de 22 % entre $y = 0$ et $y = \pi/2$.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE. — *Nouvelle méthode cellulaire.*

Note (*) de M. **Yves Soulet**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans le calcul de la fonction de partition canonique d'un fluide de N molécules semblables, la méthode cellulaire de Lennard-Jones et Devonshire ([1]) remplace le problème à N corps par un problème à un corps et conduit à des valeurs des coordonnées du point critique de l'argon ([2]) qui s'écartent assez fortement des valeurs observées ([3]). On montre dans cette Note comment on peut remplacer le problème à N corps par un problème à deux corps et obtenir, ainsi, des résultats nettement meilleurs pour ces coordonnées.

Si, dans la fonction de partition canonique

$$Q_N = \frac{1}{N!}\int_V\int_V\cdots\int_V e^{-\frac{U_N}{kT}}\, d\vec{q}_1\, d\vec{q}_2\ldots d\vec{q}_N,$$

on divise le volume V en un réseau de N cellules $v_1, v_2, \ldots, v_N$ de même forme et de même volume $v = V/N$, il vient en posant $\vec{r}_i = \vec{q}_i/v^{1/3}$ et en introduisant l'hypothèse d'occupation simple des cellules

$$Q_N = v^N \int_{v_1}\int_{v_2}\cdots\int_{v_N} e^{-\frac{U_N}{kT}}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\ldots d\vec{r}_N. \tag{1}$$

Pour le calcul de (1), Lennard-Jones et Devonshire ont remplacé le potentiel réel

$$U_N = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum u(q_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_i\left[\sum_{j\neq i} u(q_{ij}) - \sum_{j\neq i} u(q_{i_0 j_0})\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum u(q_{i_0 j_0})$$

par le potentiel

$$U'_N = \sum_i\left[\sum_{j\neq i} u(q_{ij_0}) - \sum_{j\neq i} u(q_{i_0 j_0})\right] + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum u(q_{i_0 j_0})$$

qui permet la séparation des variables (l'indice $_0$ après l'indice $i$ signifie que la molécule $i$ est au centre de la cellule qui la contient).

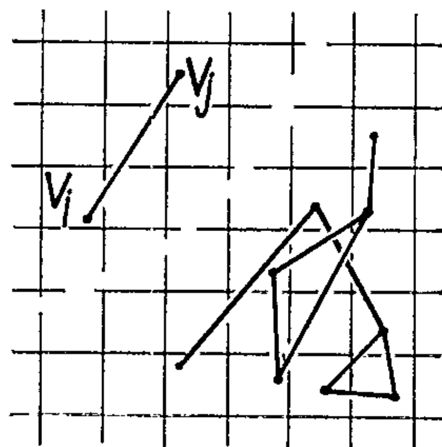



Fig. 1.

Nous allons, pour calculer (1), y substituer

$$e^{-\frac{U_N}{kT}} = \prod_{i>j}(1+f_{ij}) = 1 + \sum_\alpha f_\alpha + \sum_{\alpha>\beta}\sum f_\alpha f_\beta + \sum_{\alpha>\beta>\gamma}\sum\sum f_\alpha f_\beta f_\gamma + \ldots,$$

où $1 + f_{ij} = \exp\{-u(q_{ij})/kT\}$ et où $\alpha$ désigne le couple $i, j$; ainsi nous obtenons $Q_N = v^N \sum_d S_d$, où

$$S_d = \int_{v_1}\int_{v_2}\cdots\int_{v_N}\sum_{\alpha>\beta>\ldots}\sum\cdots\sum_{\nu} f_\alpha f_\beta\ldots f_\nu\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\ldots d\vec{r}_N.$$

Les cellules $i$ et $j$ étant voisines d'ordre $k$ [4], nous ferons correspondre à

$$F_k = \int_{v_i}\int_{v_j} f_\alpha\, d\vec{r}_i\, d\vec{r}_j$$

un diagramme formé d'un segment d'ordre $k$ (*fig.* 1 *a*). $S_2$ apparaît comme la contribution de tous les diagrammes précédemment définis, soit $\sum_k (Nc_k/2)\, F_k$, où $c_k$ est le nombre de cellules voisines d'ordre $k$ d'une cellule donnée.

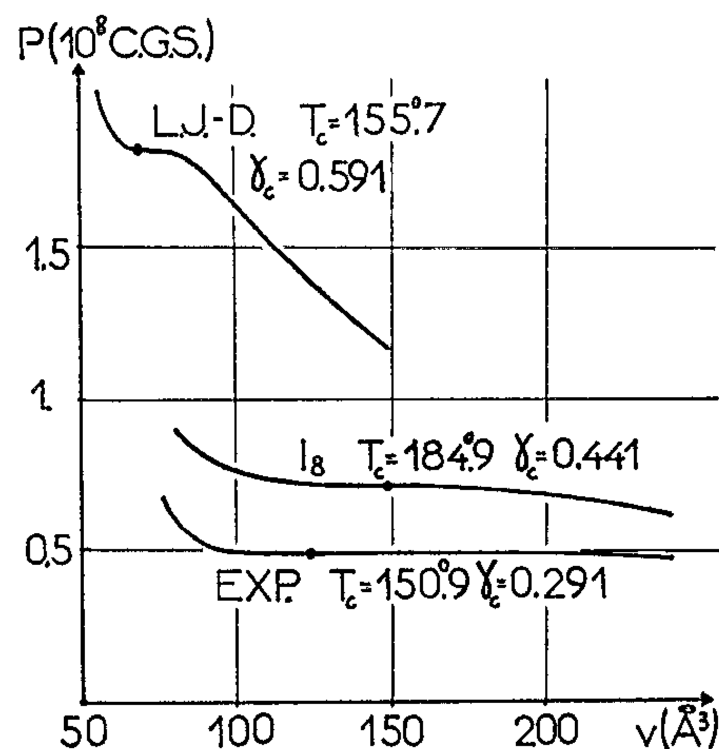


Fig. 2.

De la même manière, nous ferons correspondre à l'intégrale d'un produit de $d$ fonctions $f_\alpha$ un diagramme formé de $d$ segments (*fig.* 1 *b*). $S_d$ sera donc la contribution de tous ces diagrammes. Nous admettrons que la contribution d'un diagramme non totalement disjoint [5] est équivalente à la contribution d'un diagramme totalement disjoint formé du même nombre de segments de même ordre. $S_d$ ainsi calculé, on obtient finalement

$$(2) \qquad Q_N = v^N \prod_k (1 + F_k)^{\frac{Nc_k}{2}}.$$

Cette approximation est justifiée pour les densités moyennes du fluide, car il y a alors moins de $100\,(d-1)\,(d-2)\,(c_k-1)/(Nc_k/2)$ % de diagrammes non totalement disjoints parmi les diagrammes formés de $d$ segments.

Avec les termes du premier ordre du développement de (2) on trouve un deuxième coefficient du viriel exact à l'erreur introduite par l'hypothèse d'occupation simple près.

Pour le calcul effectif de $F_k$, on remplace les cellules polyédriques par des cellules sphériques de même volume. Le calcul numérique est limité aux trois premières couches de coordination et utilise le potentiel de Lennard-Jones [pour l'argon $\varepsilon/k = 119,8^\circ K$; $\sigma = 3,405$ Å; $k = 1,380.10^{-16}$ erg/°C ([6])]. Pour un réseau de cellules cubiques à faces

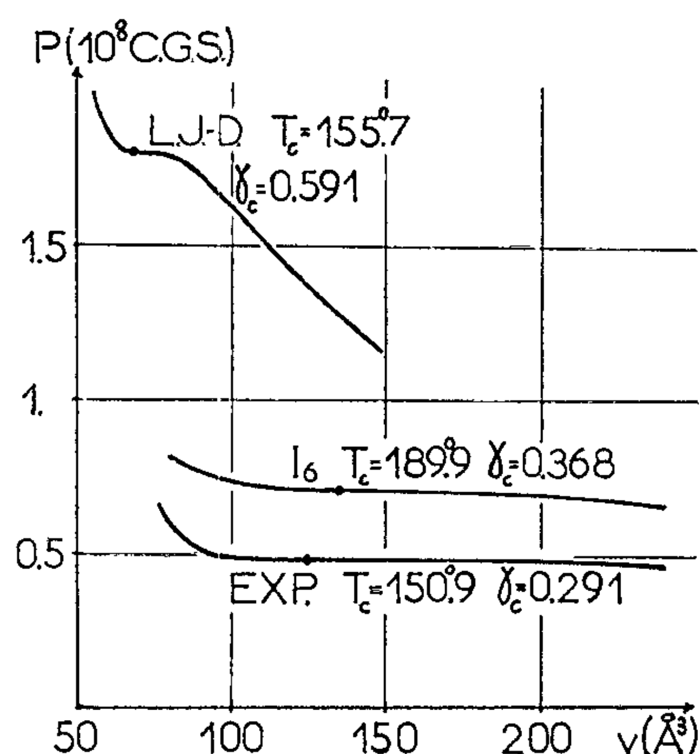



Fig. 3.

centrées on obtient une amélioration notable. Pour un réseau cubique à corps centrés (*fig.* 2, isotherme $I_8$) et pour un réseau cubique simple (*fig.* 3, isotherme $I_6$) on obtient une très nette amélioration des valeurs des coordonnées $T_c$, $P_c$ et $V_c$ du point critique, de la valeur de $\gamma_c = (P_c V_c/kT_c)$ et de la forme de l'isotherme critique [les deux derniers réseaux cités donnent des résultats nettement meilleurs que le premier; ceci est bien en accord avec le pourcentage de cellules occupées dans les théories des trous ([7])].

(*) Séance du 4 mars 1963.

(1) J. E. LENNARD-JONES et A. F. DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 163, 1937, p. 53.

(2) Calculs de la théorie de L. J. et D. : R. H. VENTORF, R. J. BUCHLER, J. O. HIRSCHFELDER et C. F. CURTIS, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1484.

(3) Résultats expérimentaux : A. MICHELS, J. M. LEVELT et W. DE GRAAFF, *Physica*, 24, 1960, p. 659.

(4) Deux cellules sont dites voisines d'ordre $k$ si l'une appartient à la $k^{ième}$ couche de coordination par rapport à l'autre.

(5) Un diagramme est totalement disjoint si les segments qui le forment pris deux par deux de toutes les manières possibles n'ont pas d'extrémité en commun.

(6) Valeurs tirées de J. M. H. LEVELT, *Physica*, 26, 1960, p. 361.

(7) *Voir*, par exemple, J. O. HIRSCHFELDER, R. B. BIRD et C. F. CURTISS, *Molecular theory of gases and liquids*, J. Wiley, 1954, p. 315.

ÉLECTRICITÉ. — *Formule de similitude de filaments incandescents fonctionnant dans les mêmes conditions de température.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **Bernard Escaut**, transmise par M. Charles Camichel.

La réalisation de projets d'éclairage met en œuvre des calculs basés sur un certain nombre de données statistiques ou empiriques. Les auteurs se sont demandés s'il ne serait pas possible de vérifier les projets sur des modèles réduits. Dans ce but, ils proposent une formule de similitude.

On sait que si l'on désigne par U la tension appliquée aux bornes d'un filament, par $\mathcal{J}$ l'intensité lumineuse, le diamètre et la longueur du filament sont donnés par

$$d = a\left(\frac{\mathcal{J}}{\mathrm{U}}\right)^{\frac{2}{3}}; \tag{1}$$

$$l = b(\mathcal{J}\mathrm{U}^2)^{\frac{1}{3}}. \tag{2}$$

$a$ et $b$ étant deux quantités qui ne dépendent que de la température. Si l'on fait intervenir le coefficient de dilatation linéaire du filament (lui-même fonction de la température), on peut écrire pour deux températures très voisines, pour pouvoir considérer $\alpha$ comme une constante :

$$l_2 = l_0(1 + \alpha t_2), \qquad l_1 = l_0(1 + \alpha t_1) \qquad \text{et} \qquad \frac{l_2}{l_1} = 1 + \frac{\alpha \Delta t}{1 + \alpha t_1}. \tag{3}$$

On va écrire également que la masse du filament reste constante pour les deux températures $t_1$ et $t_2$, c'est-à-dire

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{l_2}{l_1}\frac{d_2^2}{d_1^2} = 1. \tag{4}$$

Nous définissons ensuite les rapports

$$\lambda = \frac{\mathrm{U}_2}{\mathrm{U}_1} \qquad \text{et} \qquad \mu = \frac{\mathcal{J}_2}{\mathcal{J}_1}, \tag{5}$$

puis le rapport des résistances correspondant aux températures $t_1$ et $t_2$ :

$$\sigma = \frac{\mathrm{R}_2}{\mathrm{R}_1}. \tag{6}$$

La confrontation des équations (1) à (6) permet d'écrire :

$$\left(\frac{b_2}{b_1}\right)^6 = \frac{1}{2\lambda^4\mu^2}(3\sigma^2 - 1) \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^6 = \frac{4\lambda^4}{\mu^4(3\sigma^2+1)},$$

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^3 \neq \frac{\lambda^2}{\mu^2\sigma} \qquad \text{car} \quad \sigma^2 \neq 1. \tag{7}$$

Or si l'on alimente un filament sous des tensions variant de volt à volt, et si l'on mesure pour chaque tension, l'intensité lumineuse et la résis-

tance on peut, entre deux mesures consécutives, définir $\lambda$, $\mu$ et $\sigma$ dans des conditions qui permettent de supposer que la condition initiale est remplie, à savoir $\alpha$ constant entre deux mesures.

On peut donc calculer $a_1/a_2$ et $b_1/b_2$ et l'on note que ces quantités sont constantes et égales dans de larges limites de température.

Compte tenu de ce résultat, on peut écrire que la masse du filament est conservée, et l'on obtient

$$\mu^{\frac{5}{3}} = \lambda^{\frac{2}{3}} \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^3$$

qui s'écrit finalement, en tenant compte de (7) :

$$\mu^{\frac{5}{3}} = \frac{2\lambda^{\frac{20}{3}}}{\sigma(3\sigma^2 - 1)}.$$

Mais si l'on compare deux filaments fonctionnant à la même température, la dernière relation peut se modifier, car

$$3\sigma^2 - 1 \neq 2\sigma^3,$$

de telle sorte qu'on peut écrire :

$$\mu^{\frac{5}{3}} = \frac{\lambda^{\frac{20}{3}}}{\sigma^4}.$$

Il en résulte qu'on peut exprimer l'intensité lumineuse en fonction de la tension et de la résistance du filament sous la forme

$$\mathcal{I}^{\frac{5}{3}} = \mathrm{K}\frac{\mathrm{U}^{\frac{20}{3}}}{\mathrm{R}^4}.$$

Nous avons vérifié cette relation avec une bonne approximation pour différents types de lampes, sous des tensions et pour des puissances très différentes.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

MAGNÉTISME. — *Sur le rôle des tensions internes dans les films minces ferromagnétiques.* Note (*) de M. **Robert J. Spain**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude des parois magnétiques au voisinage des ruptures dans les couches minces a permis de mettre en évidence des tensions internes capables de modifier d'une façon importante les propriétés magnétiques de ces échantillons. Les observations ont suggéré un autre mécanisme possible pour la formation d'une anisotropie uniaxiale dans les films minces magnétiques.

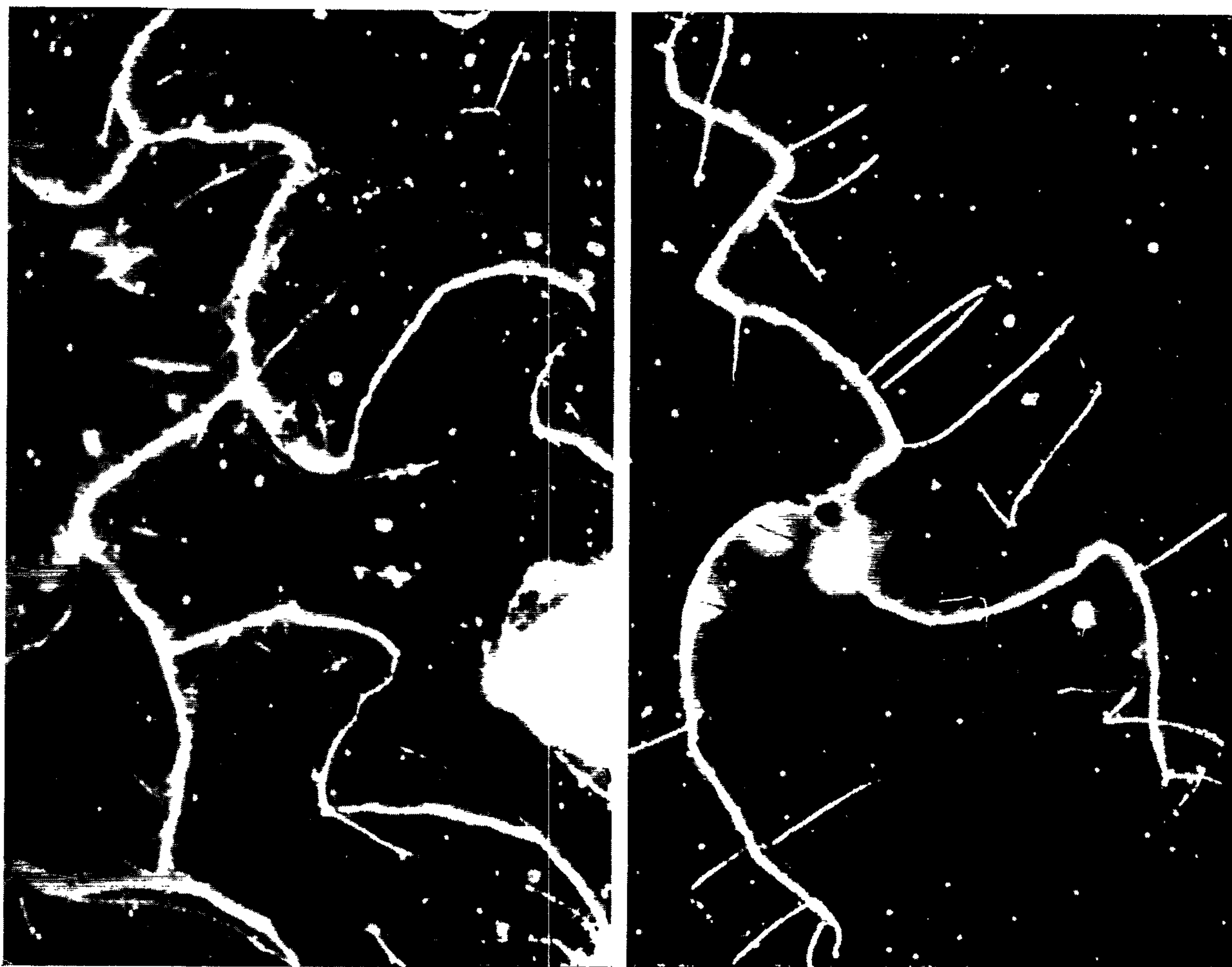
Pour assurer l'adhérence de la couche au support, le dépôt d'un film mince ferromagnétique est réalisé, en général, sur une surface chauffée. Sans cette précaution, l'échantillon se sépare facilement du support, de sorte que des ruptures se produisent lorsque la solution de Bitter est utilisée pour l'observation des domaines. Avec des supports portés à une température suffisamment élevée, l'évaporation fournit un échantillon qui reste intact et garde son aspect continu. Normalement, dans le cas du permalloy, une température très modérée du support suffit pour produire une bonne adhérence entre le film et la surface de dépôt, mais on choisit ordinairement une température de 300°C dans le but d'obtenir des échantillons de champ coercitif faible.

Il est connu que les films évaporés sont dans un état de tension [1] et que celui-ci, en faisant intervenir la magnétostriction, influence fortement les caractéristiques magnétiques des échantillons. Cet état de tension consiste d'abord en une tension uniaxiale dont l'axe est déterminé par la direction du champ appliqué pendant l'évaporation et dont la valeur est égale à $E(\lambda_0 - \lambda_T)$, où E est le module de Young du matériau et $(\lambda_0 - \lambda_T)$ la différence entre la constante de magnétostriction à la température ambiante et celle de l'échantillon au moment de l'évaporation. Pour des compositions voisines de celle du permalloy, cette tension ne peut contribuer que d'une façon faible à l'énergie totale d'anisotropie uniaxiale du film. Mais il existe également une distribution isotrope de tensions (ou de compressions) dont la partie prépondérante est supposée être due à la coalescence entre les cristallites voisins (pour les tensions) et à la tension superficielle de chaque cristallite lui-même (pour les compressions) [2]. D'après Weiss et Smith [3] une distribution de tensions est observée lorsque la température du support est inférieure à 100°C environ et une distribution de compressions observée lorsque la tempé-

Explication des figures.

Fig. 1. — Structure des domaines au voisinage d'une rupture dans des échantillons de λ positive (*a*), ou négative (*b*). (G × 600.)

Fig. 2. — Parois de domaines au voisinage d'une rupture dans un film de λ positive. (G × 2 000.)



(a) Fig. 1. (b)

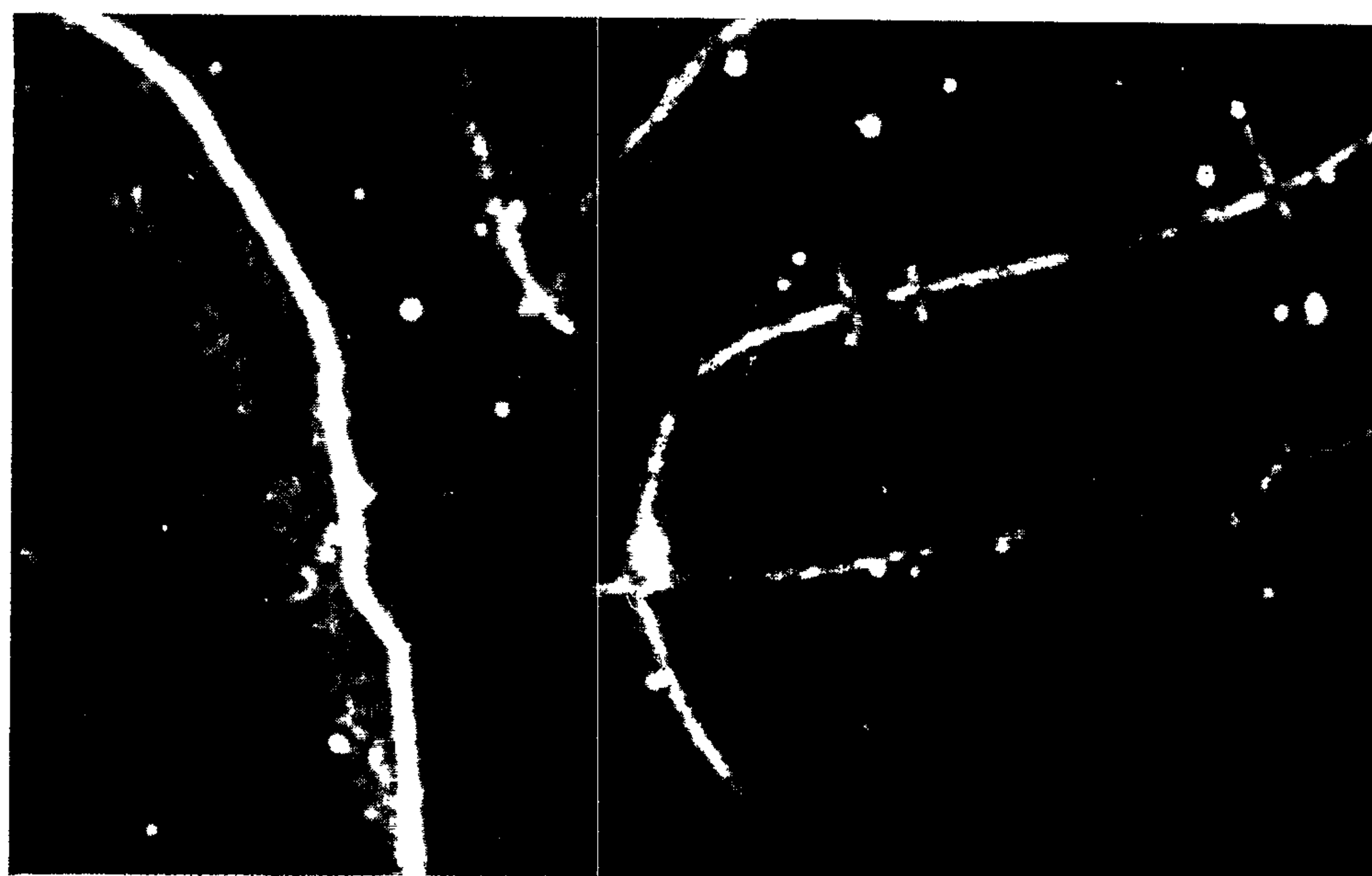


Fig. 2.

rature du support dépasse cette valeur. Cette distribution isotrope de tensions (ou de compressions) provoque, par l'intermédiaire de la magnétostriction, une dispersion de l'anisotropie, comme le fait l'orientation au hasard des axes d'anisotropie des cristallites individuels. Des techniques telles que celle qui consiste à mesurer la courbure du support à la suite d'une évaporation ([2]), ont fourni des valeurs de l'ordre de $10^{10}$ dynes/cm$^2$ pour les tensions isotropes dans les films minces.

La nature isotrope de la distribution de ces tensions restreint leur action à un effet local, de sorte que l'énergie d'anisotropie moyenne de l'échantillon n'est pas changée. Cependant, la formation d'une rupture dans un film en tension, en supprimant toutes les composantes de tension normales à la fissure, détruit cette distribution isotrope de tensions et il en résulte une tension unique parallèle à la direction de la fissure. Les fortes tensions internes provoquent alors, au voisinage de la rupture, une anisotropie uniaxiale qui peut modifier très sensiblement la structure des domaines et la forme des parois dans cette région du film. Dans un film en tension, il doit se produire un axe de facile aimantation parallèle à la fissure lorsque la constante de magnétostriction $\lambda$ est positive, et perpendiculaire à la fissure lorsque $\lambda$ est négative.

Les clichés de la figure 1 représentent la structure des domaines au voisinage d'une rupture dans des échantillons de constante $\lambda$ positive et négative, évaporés sans que le support ait été chauffé. Les compositions des deux films sont approximativement 80 Ni-20 Fe et 85 Ni-15 Fe respectivement, leur épaisseur environ 300 Å. Les parois, qui en l'absence de champs appliqué ou démagnétisant, tendent à être parallèles à l'axe de facile aimantation, ont dans les deux cas une orientation en accord avec l'hypothèse d'une distribution isotrope de tensions perturbée par l'existence des ruptures.

Il a été remarqué que les ruptures en question ont une allure très caractéristique dans les couches minces. Lorsque la vitesse d'avancement des fissures n'est pas trop grande, la formation de contours ondulatoires ou en forme de spirale est, en général, observée.

Le cliché de la figure 2 représente, avec un grossissement plus élevé, les parois de domaines au voisinage d'une fissure pour le film de constante $\lambda$ positive. L'axe de facile aimantation induit par le champ appliqué au cours du dépôt de l'échantillon est horizontal dans la figure. La direction des parois sur la droite de la photographie, dans une région non affectée par la fissure, se confond avec celle du champ directeur appliqué pendant l'évaporation, tandis que l'orientation des parois sur la gauche de la figure est déterminée par l'axe d'anisotropie supplémentaire créé par la résultante des tensions internes au voisinage de la rupture. Comme la figure le montre, les parois dans des films de cette épaisseur sont de type « cross-tie » pour lequel la densité des « cross-ties » est proportionnelle à la valeur de la constante K d'anisotropie ([3]). On remarque la différence

concernant la distance entre les « cross-ties » pour les parois dans les régions affectée et non affectée par la présence de la rupture, ce qui est dû à la différence entre les constantes d'anisotropie effectives des deux régions. La valeur de K effective dans la région affectée par la fissure est donc approximativement égale à la valeur de K effective dans la région non affectée par la fissure, multipliée par le rapport entre les nombres de « cross-ties » par centimètre sur les parois des deux régions. Une valeur de $2.10^3$ ergs/cm$^3$ pour K mesurée antérieurement à la formation des ruptures dans le film permet d'estimer à $13.10^3$ ergs/cm$^3$ la grandeur de l'anisotropie induite par la fissure. En prenant une valeur de $10^{-6}$ pour $\lambda$, on trouve que les tensions internes doivent être de l'ordre de $10^{10}$ dynes/cm$^2$, ce qui est en accord avec les mesures citées.

Comme on l'a mentionné ci-dessus, des tensions de cette grandeur semblent jouer un rôle important dans la dispersion de l'anisotropie dans les films minces. De plus, les résultats de ces expériences suggèrent que des ruptures ou des fractures partielles qui se formeraient suivant un axe donné pendant la production d'un échantillon ([4]), pourraient fortement contribuer à un terme d'anisotropie uniaxiale semblable à celle induite par d'autres mécanismes. La composante uniaxiale de tension en l'absence de rupture E $(\lambda_0 - \lambda_T)$, trop faible au voisinage de la composition du permalloy pour contribuer d'une façon significative à l'énergie d'anisotropie, pourrait peut-être provoquer de telles fractures partielles et, par conséquent, libérer des tensions internes d'une importance considérable.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) E. C. CRITTENDEN, Jr. et R. W. HOFFMAN, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 349.
([2]) G. P. WEISS et D. O. SMITH, *J. Appl. Phys.*, suppl. 33, n° 3, 1962, p. 1166.
([3]) S. MIDDELHOEK, *Thèse*, Université d'Amsterdam, 1961.
([4]) J. B. GOODENOUGH et D. O. SMITH, chap. 7, *Magnetic Properties of Metals and Alloys*, A. S. M., Cleveland, 1959.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Mesure du tenseur de susceptibilité des ferrites.* Note (*) de MM. **Louis Courtois** et **Bernard Lemaire**, transmise par M. Louis Néel.

Démonstration de l'impossibilité d'obtenir un mode circulaire pur dans une cavité de mesure chargée de ferrite pour toutes les valeurs du champ directeur, ce qui entraîne la non-validité des formules appliquées habituellement. Description d'une détection sensible à un seul mode circulaire, qui permet de faire des mesures absolues et précises des termes du tenseur de susceptibilité.

Les nombreux avantages des mesures en cavité sur les mesures en guide pour l'étude des ferrites en hyperfréquences sont connus. Les vecteurs propres du tenseur de susceptibilité étant, outre le vecteur parallèle à l'axe du champ directeur, les vecteurs tournant autour de cet axe dans les sens direct et inverse, certains auteurs ont utilisé une cavité cylindrique dégénérée, par exemple TM 110, qui permet d'opérer aussi bien en polarisation circulaire qu'en polarisation linéaire.

L'introduction d'un échantillon cylindrique de ferrite aimanté suivant l'axe de la cavité lève la dégénérescence et fait apparaître deux fréquences de résonance correspondant aux modes circulaires direct et inverse. Pour les mesures, il est commode de supprimer l'observation simultanée des deux courbes de résonance en n'entretenant qu'un seul des deux modes circulaires. Ceci est obtenu par deux excitations locales en quadrature dans l'espace et dans le temps.

Cependant pour les champs directeurs faibles ou près de la résonance gyromagnétique, ces mesures se heurtent à des difficultés. On peut observer par exemple, lors de l'introduction de l'échantillon dans la cavité, une augmentation de la transmission et du coefficient de surtension, ce qui signifierait pour le matériau des pertes négatives, qui ne peuvent évidemment être retenues. Des difficultés analogues ont été signalées par différents auteurs, Le Craw et Spencer (1), Bussey et Steinert (2) en particulier.

Or dans la technique employée par tous ces auteurs, la détection de l'énergie dans la cavité était faite dans le plan méridien de la sonde. Le raisonnement simple suivant montre que l'énergie détectée par cette sonde peut être très différente de l'énergie du mode circulaire auquel on s'intéresse, même si celui-ci est seul excité. En effet, quel que soit le soin apporté à la réalisation de la cavité, il existe un couplage entre les modes circulaires direct et inverse. Étant donné les forts coefficients de surtension, le moindre défaut de révolution de la cavité, ou une faible hétérogénéité du ferrite sont suffisants pour réaliser ce couplage. Aux champs directeurs élevés, l'écart important des fréquences de résonance interdit tout échange d'énergie entre les deux modes. Il n'en est pas de même pour la cavité vide, dans le cas des champs directeurs faibles ou

dans le cas de la résonance gyromagnétique, on a alors un phénomène analogue à celui de deux circuits faiblement couplés et de fréquences voisines. Cette onde circulaire inverse interfère avec l'onde directe, ce qui fournit un mode de résonance elliptique. Selon que la sonde se trouve sur le grand ou sur le petit axe de l'ellipse, l'énergie détectée n'est pas la même. Le rapport des amplitudes des champs détectés sur les deux axes est appelé taux d'onde stationnaire. On sait qu'il suffit d'un rapport de puissance inverse à puissance directe égal à 1 % pour produire un TOS de 1,22.

Nous avons vérifié les phénomènes exposés ci-dessus à l'aide du banc de mesure en 3 cm, représenté sur la figure 1. Quatre iris donnent une symétrie suffisante à la cavité. L'excitation étant circulaire, nous avons

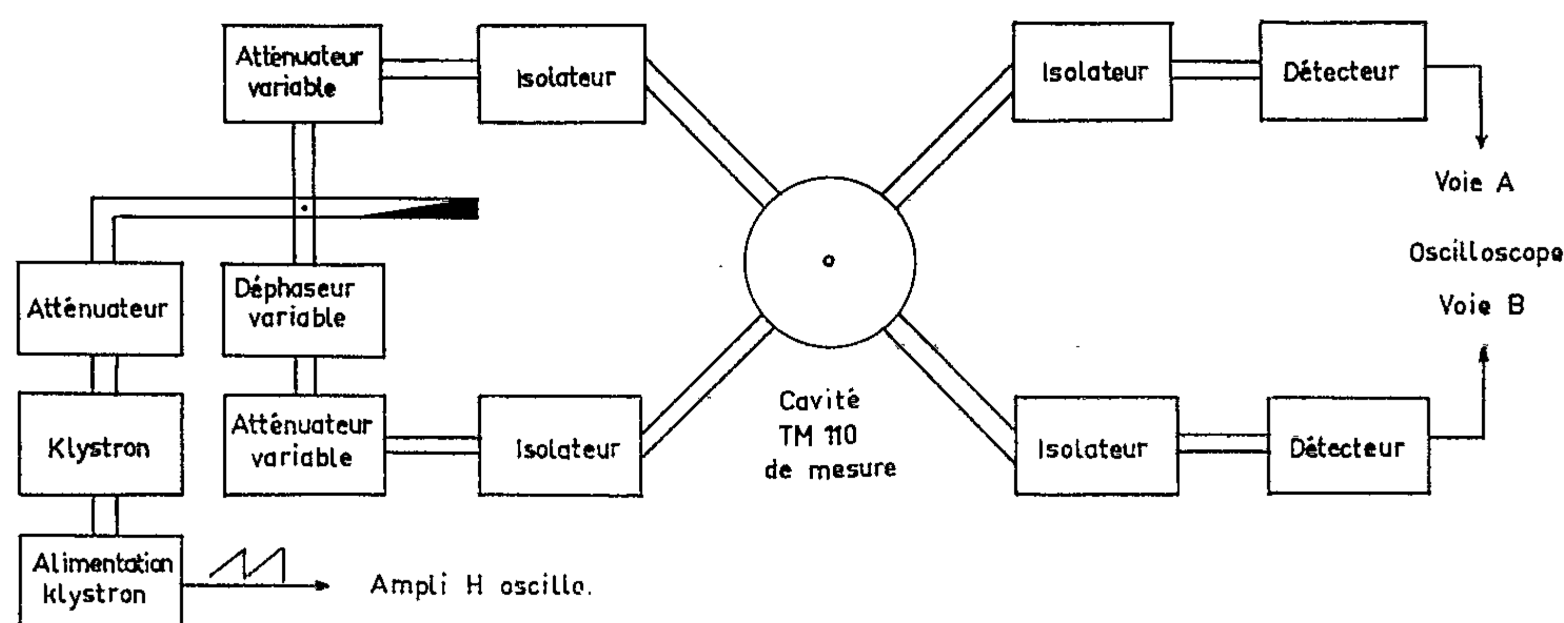
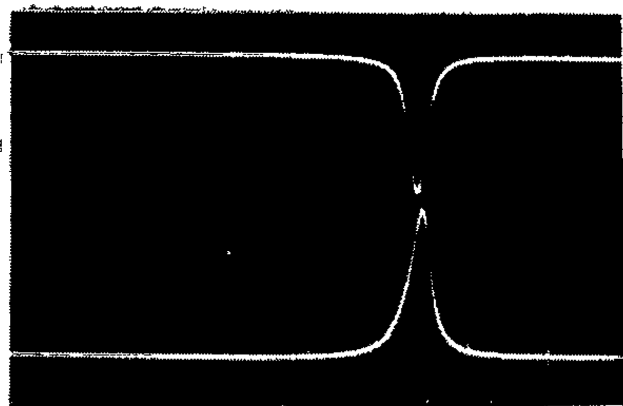



Fig. 1.

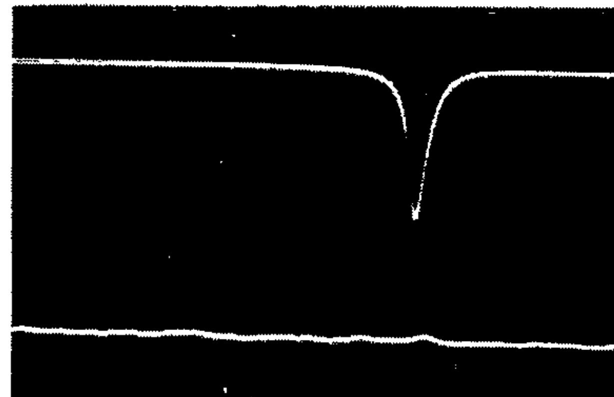
détecté dans deux plans à 90°. Nous avons obtenu les oscillogrammes 1 à 5 de la planche 1 qui confirment bien l'ellipticité du mode pour les champs directeurs faibles : lorsque l'amplitude d'une des courbes augmente, celle de l'autre courbe diminue.

Nous avons ensuite modifié ce montage. Un té magique fait la somme des champs recueillis sur les deux iris avec les conditions d'amplitude et de phase telles que la détection soit sensible au seul mode circulaire excité. En pratique, cela revient à réaliser pour la détection un montage tout à fait semblable à celui de l'excitation. Le schéma du banc de mesure est représenté sur la figure 2. La quatrième branche du té magique permet d'obtenir simultanément une détection sensible à l'autre mode circulaire non excité. Les oscillogrammes 6 à 10 sont ceux obtenus par ce procédé de détection. On remarque d'abord que les courbes supérieures correspondant à la détection du mode circulaire excité gardent une amplitude constante à quelques pour-cent près. Par contre, l'amplitude des courbes inférieures correspondant au mode circulaire inverse non excité varie dans un rapport important et ce, comme prévu, pour les faibles valeurs du champ magnétique continu appliqué. Précisons que le gain de cette

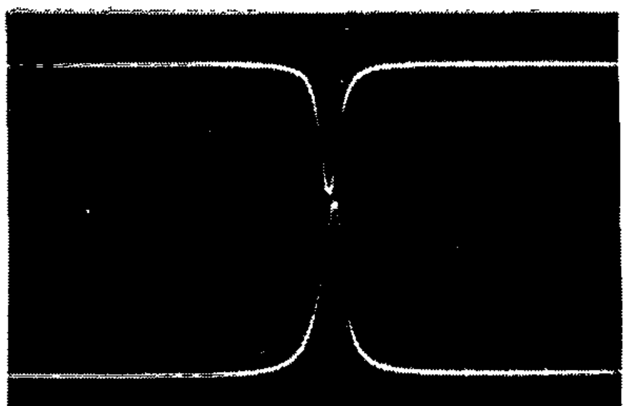


1

H = 50 Oe.

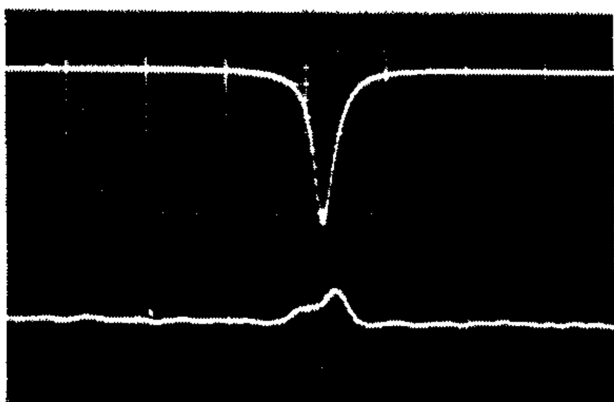


6



2

H = 5 Oe.



7

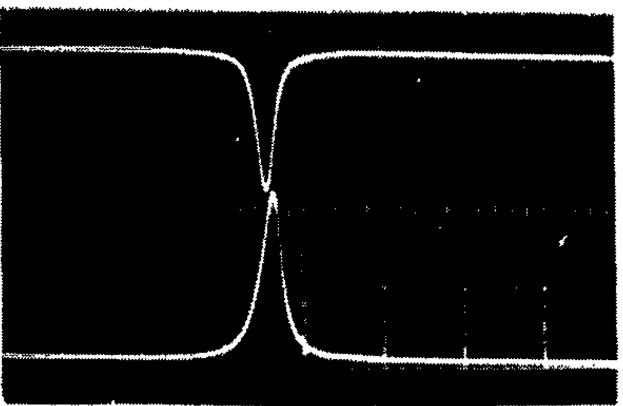


3

H = 0 Oe.



8

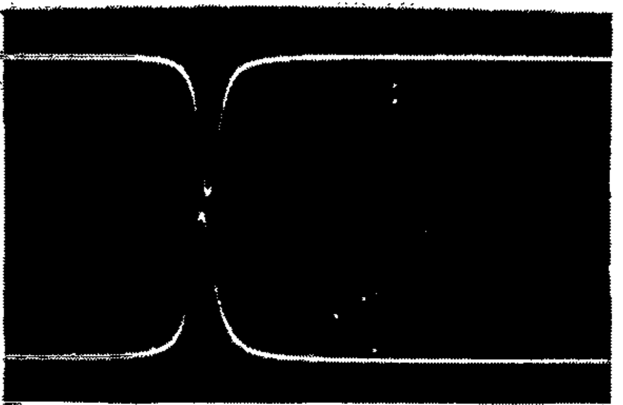


4

H = -5 Oe.

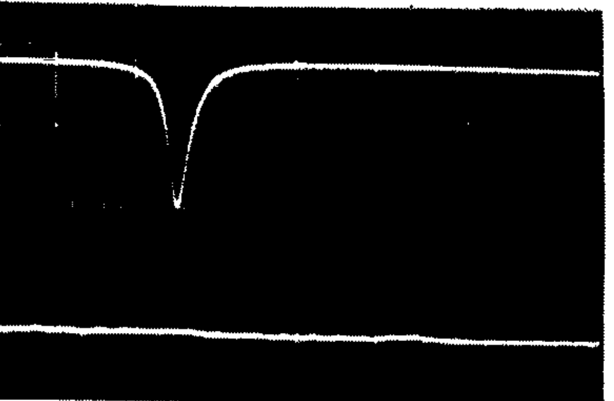


9



5

H = -50 Oe.



10

dernière voie était 100 fois supérieur à celui de l'autre voie. Ainsi l'amplitude de cette onde circulaire inverse reste toujours faible par rapport à celle de l'onde directe excitée.

Le résultat important obtenu est que le second banc de mesure permet d'atteindre avec une précision suffisante (quelques pour-cent près) l'énergie du mode circulaire intéressant, et ce, même pour les champs faibles ou pour la cavité vide. Au contraire, une détection ordinaire, même associée à une excitation circulaire, conduit à une incertitude inadmissible sur les coefficients de surtension; nous avons déjà montré qu'une très faible hétérogénéité de révolution suffit à provoquer une onde circulaire inverse nuisible; par exemple, une simple rotation de l'échantillon sur lui-même modifie grandement les résultats.

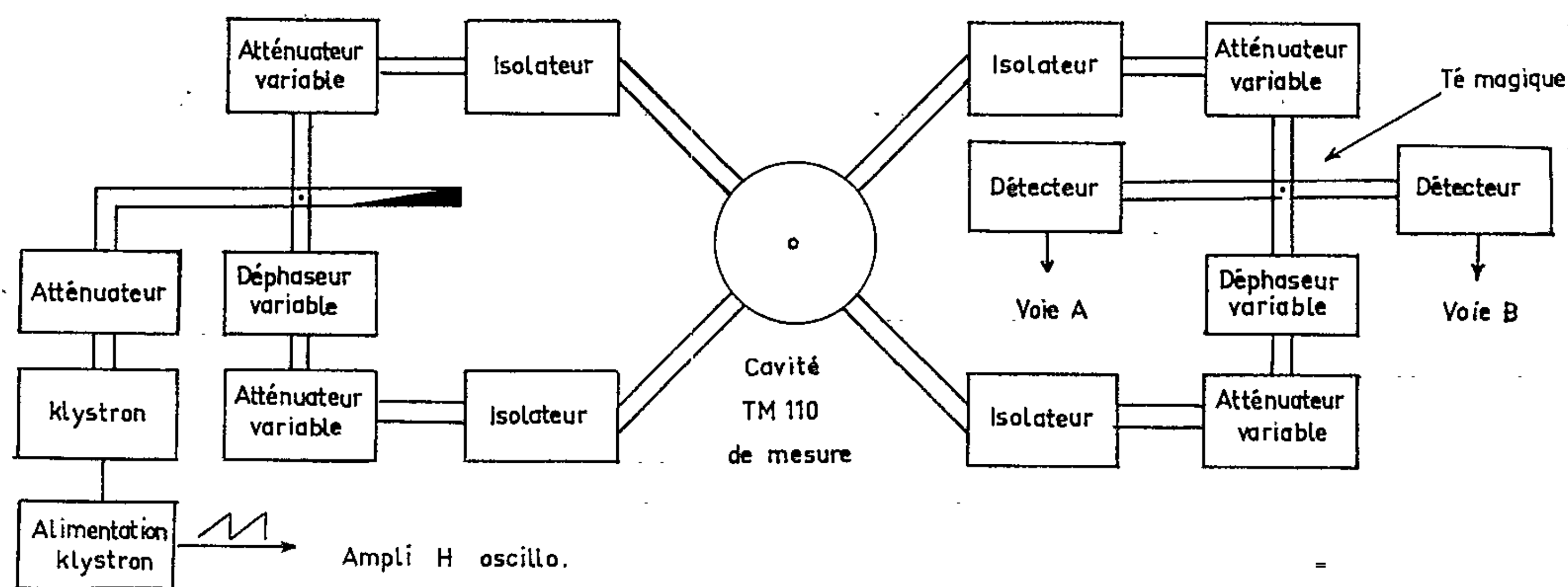



Fig. 2.

La méthode proposée pour les études des ferrites en ondes circulaires est à rapprocher de celle préconisée par Le Craw et Spencer qui utilisait un bâtonnet auxiliaire de ferrite pour séparer nettement les deux modes à polarisation circulaire direct et inverse. L'échantillon à étudier était alors un disque, ce qui nécessitait un calcul préalable du champ continu interne. Notre méthode a l'avantage d'être plus directe et n'impose pas notamment la forme de l'échantillon à mesurer. Elle permet une détermination absolue des paramètres du tenseur de susceptibilité aux champs faibles et son fonctionnement nous a donné entière satisfaction.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) R. C. Le Craw et E. G. Spencer, *Technical Report*, Report n° TR-345, 25 avril 1956, Ta 3-9101; E. G. Spencer, R. C. Le Craw et F. Reggia, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 354-355; R. C. Le Craw et E. G. Spencer, *J. Appl. Phys.*, 28, 1957, p. 399-410.

(2) H. E. Bussey et L. A. Steinert, *I. R. E. Trans. on Microwave Theory and Techniques*, MTT-6, 1958, p. 72-76.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Structure des modes à symétrie d'ordre n en θ dans le guide cylindrique circulaire chargé par des iris métalliques. Étude au voisinage de la coupure.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Au voisinage de la coupure, le modèle idéal du guide à iris infiniment minces et de pas infiniment petit est une bonne approximation, car les longueurs d'onde dans le guide des modes étudiés sont alors très grandes. Dans les vannes on peut négliger le mode à champ électrique parallèle aux plans des iris, ce qui nous conduit à l'expression suivante pour la relation de dispersion ([1]) :

$$\bar{\beta}^2 \frac{n^2}{k^2 a^2} (J_n^0(\chi_c, ka))^2 = J_n'^0(\chi_c, ka)\left(J_n'^0(\chi_c, ka) - \chi_c^2 J_n^0(\chi_c, ka)\frac{Z_n(kb, ka)}{Y_n(kb, ka)}\right),$$

où $\bar{\beta} = \beta/k = c/v_\varphi$, $\chi_c^2 = 1 - \bar{\beta}^2$. Cette relation étant vérifiée, la structure des modes à symétrie en $n\theta$ est déterminée par la valeur du rapport E/ZH (E coefficient de $E_z$, H coefficient de $H_z$ dans la zone axiale) qui est donné par les deux expressions équivalentes

$$\text{(A)} \qquad \frac{E}{ZH} = -\frac{1}{\bar{\beta}}\frac{ka}{n}\frac{J_n'^0(\chi_c, ka)}{J_n^0(\chi_c, ka)},$$

$$\text{(B)} \qquad \frac{E}{ZH} = -\frac{\bar{\beta}}{\dfrac{ka}{n}\dfrac{J_n'^0(\chi_c, ka)}{J_n^0(\chi_c, ka)} - \chi_c^2\dfrac{ka}{n}\dfrac{Z_n(kb, ka)}{Y_n(kb, ka)}}.$$

Pour définir les expressions des composantes des modes en $n\theta$, il est possible d'adopter *a priori* n'importe laquelle des deux expressions (A) ou (B) puisqu'elles sont équivalentes. Cependant, si l'on désire clairement mettre en évidence la structure des modes au voisinage de la coupure dans les expressions des composantes, il est préférable de choisir l'une plutôt que l'autre selon les cas, comme nous allons le voir maintenant.

*Relation de dispersion à la coupure.* — A la coupure $\bar{\beta} = 0$, $\chi_c = 1$. Puisque

$$J_n^0(1, ka) = J_n(ka) \qquad \text{et que} \qquad J_n'^0(1, ka) = J_n'(ka),$$

la relation de dispersion s'écrit

$$0 = J_n'(ka)\left(J_n'(ka) - J_n(ka)\frac{Z_n(kb, ka)}{Y_n(kb, ka)}\right).$$

Il y a deux possibilités :

$$(1) \qquad J_n'(ka) = 0,$$

$$(2) \qquad J_n'(ka) - J_n(ka)\frac{Z_n(kb, ka)}{Y_n(kb, ka)} = 0.$$

*Modes du « type* TE *» près de la coupure.* — Lorsque $ka$ est racine de (1), l'expression (A) du rapport E/ZH est indéterminée. Sa vraie valeur nous

est donnée par (B) directement; elle est nulle, ce qui signifie qu'à la coupure le mode est un mode TE pur, puisque $E_z = 0$. Pour définir algébriquement les composantes, il est donc préférable d'adopter, dans ce cas, l'expression (B) pour E/ZH, car nous ferons ainsi clairement apparaître qu'au voisinage de la coupure le mode est du « type TE » presque pur, l'amplitude de $E_z$, dans la zone de l'axe, étant proportionnelle à $\overline{\beta}$. En posant

$$\gamma = \frac{ka}{n}\left(\frac{J^0_{n+1}(\chi_c, ka)}{J^0_n(\chi_c, ka)} + \frac{Z_n(kb, ka)}{Y_n(kb, ka)}\right),$$

nous obtenons pour les composantes les expressions

$$E_z = -\frac{\overline{\beta}}{1-\gamma\chi_c^2}\,ZH\,J^0_n(\chi_c, \rho)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$H_z = \quad H\,J^0_n(\chi_c, \rho)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$E_r = -jZH\left(\frac{1-\gamma}{1-\gamma\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) + \frac{\overline{\beta}^2}{1-\gamma\chi_c^2}\,J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$H_r = \quad j\overline{\beta}H\left(\frac{\gamma}{1-\gamma\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) + J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$E_\theta = \quad jZH\left(\frac{1-\gamma}{1-\gamma\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) - J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$H_\theta = \quad j\overline{\beta}H\left(\frac{\gamma}{1-\gamma\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) - \frac{J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)}{1-\gamma\chi_c^2}\right)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z).$$

Pour $\beta = 0$, $E_z = H_r = H_\theta = 0$ et l'on retrouve bien les expressions d'une onde $TE_{ni}$ à la coupure.

*Mode du « type* TM *» près de la coupure.* — Si à la coupure, $ka$ est solution de (2), l'expression (B) est indéterminée et il est préférable d'utiliser (A) pour définir les composantes. En posant

$$\alpha = \frac{ka}{n}\,\frac{J^0_{n+1}(\chi_c, ka)}{J^0_n(\chi_c, ka)},$$

nous obtenons

$$E_z = \quad E\,J^0_n(\chi_c, \rho)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$ZH_z = -\frac{\overline{\beta}}{1-\alpha\chi_0^2}\,E\,J^0_n(\chi_c, \rho)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$E_r = \quad j\overline{\beta}E\left(\frac{\alpha}{1-\alpha\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) + J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$ZH_r = -jE\left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) + \frac{\overline{\beta}^2}{1-\alpha\chi_c^2}\,J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$E_\theta = -j\overline{\beta}E\left(\frac{\alpha}{1-\alpha\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) - \frac{J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)}{1-\alpha\chi_c^2}\right)\sin n\theta \exp j(\omega t - \beta z),$$

$$ZH_\theta = -jE\left(\frac{1-\alpha}{1-\alpha\chi_c^2}\,\frac{n}{\rho}\,J^0_n(\chi_c, \rho) - J^0_{n+1}(\chi_c, \rho)\right)\cos n\theta \exp j(\omega t - \beta z).$$

Pour $\beta = 0$, $H_z = E_r = E_\theta = 0$, l'onde est alors une onde TM pure. Pour $\overline{\beta}$ petit, ces composantes resteront faibles et le mode conserve une structure voisine de celle d'une onde TM.

*Flux de puissance.* — Pour ces deux types de modes, le flux de puissance a pour expression

$$\Phi_\pi = \beta \frac{\pi a^2}{2} \mathrm{A} \left[ \left( \frac{1}{2} + \frac{\overline{\beta}^2}{(1-\delta\chi_c^2)^2} \right) \left( \overset{2}{\mathrm{J}}{}^0_{n+1} - \frac{2(n+1)\,\mathrm{J}^0_{n+1}\,\mathrm{J}^0_{n+2}}{ka} + \chi_c^2\, \overset{2}{\mathrm{J}}{}^0_{n+2} \right) - \frac{n\delta(1-\delta)}{(1-\delta\chi_c^2)^2} \overset{2}{\mathrm{J}}{}^0_n \right],$$

avec $\mathrm{J}^0_\nu = \mathrm{J}^0_\nu(\chi_c, ka)$, $\mathrm{A} = \mathrm{E}^2/\mathrm{Z}$ lorsque $\delta = \alpha$ et $\mathrm{A} = \mathrm{ZH}^2$ quand $\delta = \gamma$.

*Valeurs et ordre des fréquences de coupure.* — Nous désignerons par mode $\mathrm{E/H}_{ni}$ les modes du « type TM » au voisinage de la coupure et par mode $\mathrm{H/E}_{ni}$ les modes du « type TE ». Nous allons déterminer suivant la valeur des paramètres géométriques quel est le mode fondamental, c'est-à-dire celui ayant la plus basse fréquence de coupure. Pour $\beta = 0$, la relation de dispersion peut se mettre sous la forme

$$0 = \mathrm{J}'_n(ka)\,\mathrm{J}_n(kb) \left[ \frac{\mathrm{N}_n(ka)\,\mathrm{J}'_n(ka) - \mathrm{J}_n(ka)\,\mathrm{N}'_n(ka)}{\mathrm{N}_n(kb)\,\mathrm{J}_n(ka) - \mathrm{J}_n(kb)\,\mathrm{N}_n(ka)} \right].$$

Le terme entre crochets n'est jamais nul. En effet, les fonctions $\mathrm{J}_n$ et $\mathrm{N}_n$ étant bornées, le dénominateur n'est jamais infini. Le numérateur n'est jamais nul, car il est égal au numérateur de la dérivée de la fonction $\mathrm{J}_n/\mathrm{N}_n$ qui est toujours monotone dans ses différents intervalles de définition. A la coupure la relation de dispersion se réduit donc à

$$0 = \mathrm{J}'_n(ka)\,\mathrm{J}_n(kb).$$

Aux racines $x^i_n$ de $\mathrm{J}'_n(ka)$ correspondent les fréquences de coupures des modes $\mathrm{H/E}_{ni}$ qui sont aussi celles des modes $\mathrm{TE}_{ni}$ d'un guide lisse de diamètre $2a$. Les racines $y^i_n$ de $\mathrm{J}_n(kb)$ donnent les fréquences de coupure des modes $\mathrm{E/H}_{ni}$ qui sont égales à celles des modes $\mathrm{TM}_{ni}$ d'un guide lisse de diamètre $2b$. Quel que soit $i$, nous avons $x^i_n < y^i_n$; en posant $p = b/a$, nous pouvons écrire

$$k_{\mathrm{E/H}_{ni}} = \frac{y^i_n}{p x^i_n} k_{\mathrm{H/E}_{ni}}.$$

Pour $p > y^1_n/x^1_n$, $k_{\mathrm{E/H}_{n1}}$ est inférieur à $k_{\mathrm{H/E}_{n1}}$ et le mode fondamental est le mode $\mathrm{E/H}_{n1}$. Dans tous les cas, on a

$$1 < \frac{y^{i+1}_n}{x^{i+1}_n} < \frac{y^i_n}{x^i_n} < \frac{y^1_n}{x^1_n}$$

et comme $y^1_n/x^1_n < p$, dans l'échelle des fréquences nous aurons pour tout $i$ : $k_{\mathrm{E/H}_{ni}} < k_{\mathrm{H/E}_{ni}}$.

Pour $1 < p < y^1_n/x^1_n$, $k_{\mathrm{E/H}_{n1}}$ est supérieur à $k_{\mathrm{H/E}_{n1}}$ et le mode fondamental est le mode $\mathrm{H/E}_{n1}$. Lorsque l'ordre $i$ des racines est grand, nous avons

$$\frac{y^i_n}{x^i_n} \simeq 1 + \frac{\pi}{2x^i_n},$$

à partir d'un rang $q$ déterminé, nous aurons donc $y^q_n/x^q_n < p$, d'où :

— pour $i < q$ : $k_{\mathrm{H/E}_{ni}} < k_{\mathrm{E/H}_{ni}}$;

— et pour $i \geq q$ : $k_{\mathrm{E/H}_{ni}} < k_{\mathrm{H/E}_{ni}}$.

*En conclusion*, dans le modèle idéal du guide à iris nous trouvons une double infinité de modes à symétrie en $n\theta$, l'ordre des fréquences de coupure de ces modes dépendant des paramètres géométriques du guide. Dans le diagramme de Brillouin, à chacun de ces modes correspond une caractéristique de dispersion. Lorsque cette courbe coupe la droite $v_\varphi = c$, le mode est un mode EH, c'est-à-dire un mode qui est rapide, lent ou de vitesse de phase égale à $c$ suivant les valeurs de la fréquence et possédant à la fois des composantes $E_z$ et $H_z$ qui vérifient la relation ([2])

$$Z\left(\vec{u} \times \overrightarrow{\text{grad}}\, H_z\right) = \overrightarrow{\text{grad}}\, E_z$$

lorsque la vitesse de phase $v_\varphi$ est égale à $c$.

Dans une prochaine publication nous examinerons, dans le modèle idéal du guide à iris, la structure des modes EH à $v_\varphi = c$ et nous rechercherons ensuite les racines de la relation de dispersion dans le cas $n = 1$; les résultats se généralisant au cas de $n$ entier quelconque. A $v_\varphi = c$ nous ne trouverons qu'une infinité simple de racines, ce qui nous permettra de conclure que seul l'un des deux modes $E/H_{ni}$ ou $H/E_{ni}$ est un mode EH, l'autre mode étant un mode mixte TE-TM toujours rapide ($v_\varphi > c$).

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) Y. GARAULT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2920.

(2) Y. GARAULT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 843.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption de dérivés benzéniques monosubstitués dans l'infrarouge lointain* (*45 à 140* μ). Note (*) de M. **Pierre Delorme**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectres d'absorption infrarouge d'une vingtaine de dérivés $C_6H_5X$ dans le domaine des basses fréquences. Attribution des fréquences observées.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge de dérivés benzéniques monosubstitués, dans le domaine des grandes longueurs d'onde, de 45 à 50 μ. Le spectromètre utilisé, décrit précédemment ([1]), est équipé d'un réseau comprenant 8 traits/mm et dont les dimensions sont 68,8 × 68,8 mm, avec un angle de miroitement de 26° 45′. Cet appareil, spécialement conçu pour l'examen de substances solides et liquides, possède dans la région étudiée, une résolution voisine de 2 $cm^{-1}$.

Pour l'étude des liquides, nous faisons usage de cuves dont les cales et les parois sont en polythène ([2]). L'épaisseur utilisée varie en général de 0,1 à 1 mm. Cependant, pour quelques substances très absorbantes, il a fallu employer une épaisseur plus réduite. Les produits solides sont comprimés sous forme de pastilles avec du polythène en poudre.

Parmi les diverses études portant sur les dérivés benzéniques monosubstitués, nous citerons seulement celle de M^lle^ J. M. Lebas ([3]), qui a prolongé les spectres d'un certain nombre de dérivés dans la région du prisme en iodure de césium, soit jusqu'à 50 μ.

Nos spectres font la jonction avec ceux qu'on peut obtenir dans le domaine accessible à l'aide de spectromètres à prisme.

Tableau I.

| Groupe substituant. | | | Torsion. | $A_2$. | δ(C — X). |
|---|---|---|---|---|---|
| F | 86 | – | – | 241 | – |
| Cl | 83 | – | – | 197 | – |
| Br | 86 | – | – | 183 | – |
| I | 78 | – | – | 170 | 218 |
| $CH_3$ | – | – | – | 217 | – |
| $CH_2Cl$ | – | – | – | 132 | – |
| $CHCl_2$ | – | – | – | 129 | 186 |
| $CCl_3$ | – | – | – | 115 | 172 |
| $CF_3$ | – | – | – | 139 | 200 |
| CHO | – | – | 135 | 223 | 237 |
| $CO_2H$ | – | 110 ν(O...O) | – | 150 | – |
| $CO—CH_3$ | – | – | – | – | 222 |
| CN | 80 | | – | 174 | – |
| $NO_2$ | 85 | – | – | 182 | – |
| OH | 80 | 170 ν(O...O) | – | – | – |
| $OCH_3$ | – | – | 113 | – | – |
| $CO_2C_2H_5$ | – | – | – | 190 | – |
| $SO_2Cl$ | 80 | – | – | 186 | – |

*Résultats.* — Nos résultats et l'interprétation qui en est faite sont indiqués dans le tableau I.

Pour chacun des composés examinés, nous observons une ou plusieurs bandes, parfois très intenses. Certaines d'entre elles sont dues à des oscillations fondamentales de la molécule $C_6H_5X$ — X étant supposé ponctuel —, ou à une oscillation de torsion du groupement substituant.

L'origine d'autres bandes doit sans doute être recherchée dans des associations moléculaires. C'est le cas des absorptions observées à 170 $cm^{-1}$ pour le phénol et à 110 $cm^{-1}$ pour l'acide benzoïque (4), et qui proviennent de la vibration $\nu$ (O...O) de deux molécules associées par un pont d'hydrogène. Ces bandes sont en effet obtenues dans la région où doivent s'observer des oscillations de ce genre (5). Parmi les fréquences dues aux oscillations fondamentales, certaines forment une suite que nous attribuons à la plus basse des vibrations de type $A_2$. Pour quelques corps, nous observons, dans notre région, la bande correspondant à $\delta$ (C—X), vibration de déformation du substituant X dans le plan du noyau benzénique.

Cette étude fait partie d'un travail d'ensemble qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) P. Delorme et A. Hadni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1299.
(2) P. Delorme et V. Lorenzelli, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 589.
(3) J. M. Lebas, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1072.
(4) W. Maier et O. Schifferdecker, *Spectr. Acta*, 18, 1962, p. 709.
(5) V. Lorenzelli, Résultats non publiés.

(*Laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e.*)

SUPRACONDUCTIBILITÉ. — *Étude du rôle des défauts du réseau dans l'aluminium supraconducteur.* Note (*) de MM. **Bernard Bonnin**, **Jean Geneste** et **Bruce Bailey Goodman**, transmise par M. Louis Néel.

On démontre que dans le comportement magnétique irréversible d'alliages supraconducteurs de l'aluminium le signe de l'énergie de surface joue un rôle important, et que celui des dislocations est très faible.

Actuellement, on attribue la persistance de l'état supraconducteur jusqu'à un champ magnétique $H_{c_1}$, supérieur au champ critique thermodynamique $H_c$, soit à l'énergie de surface négative de l'échantillon [(1), (2)], comme en témoignent plusieurs expériences (3), soit à des dislocations [(4), (5)], comme le suggère la variation du champ critique de l'étain (6), du rhénium [(7), (5)] et du niobium (5) lors d'une déformation plastique. Afin d'étudier les rôles respectifs de l'énergie de surface et de la concentration de dislocations dans un supraconducteur dont la texture est bien connue, nous avons mesuré des courbes d'aimantation d'échantillons d'alliages d'aluminium dans lesquels nous avons fait varier à la fois ces deux paramètres.

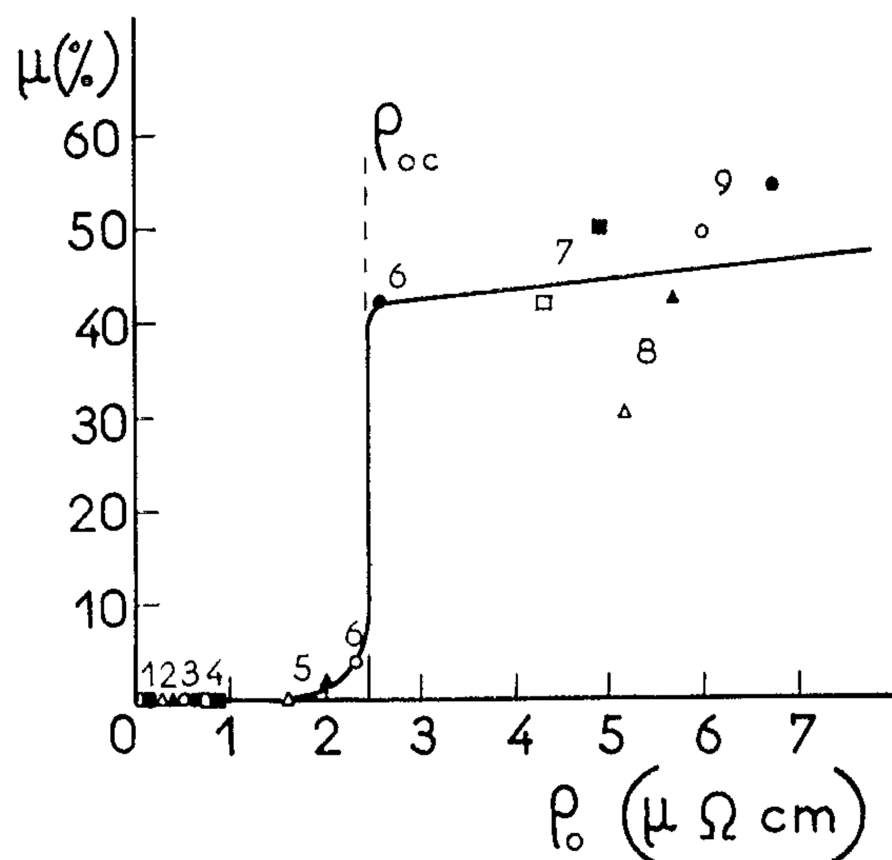



Fig. 1.

La résistivité résiduelle $\rho_0$ (en Ω-cm) d'un supraconducteur impur à l'état normal est liée au paramètre $\varkappa$ de la théorie de Ginzburg et Landau (8) par la relation [(9), (10)]

$$\varkappa = \varkappa_0 + 7,5.10^3\,\gamma^{\frac{1}{2}}\rho_0.$$

Pour l'aluminium $\varkappa_0 = 0,03 \pm 0,02$ (11) et $\gamma$, le coefficient de la chaleur spécifique électronique à l'état normal, $= 1350\ \text{ergs.cm}^{-3}.\text{deg}^{-2}$ (12).

PLANCHE I.




Fig. 2.




Fig. 3.




Fig. 4.




Fig. 5.

PLANCHE II.

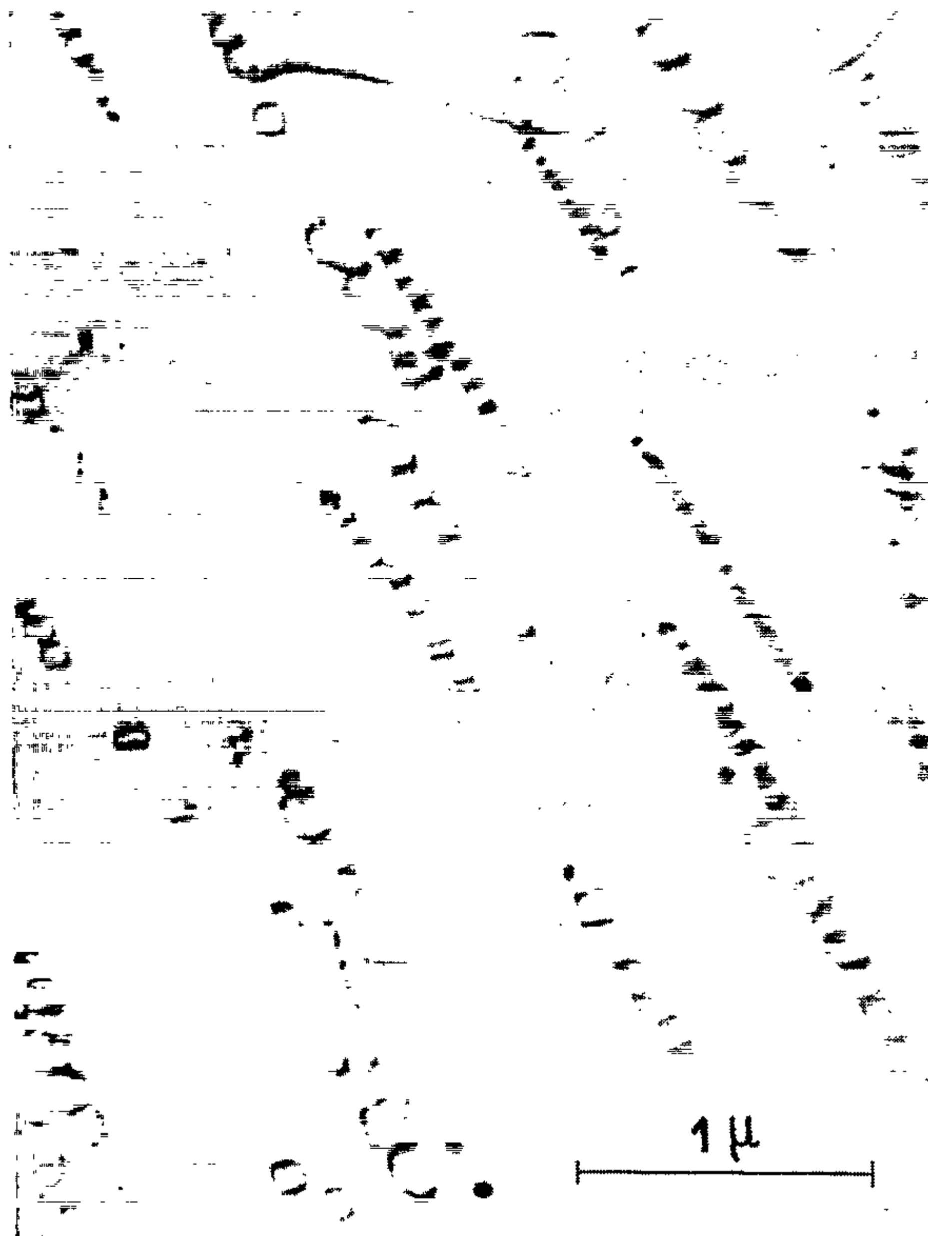



Fig. 6.




Fig. 7.

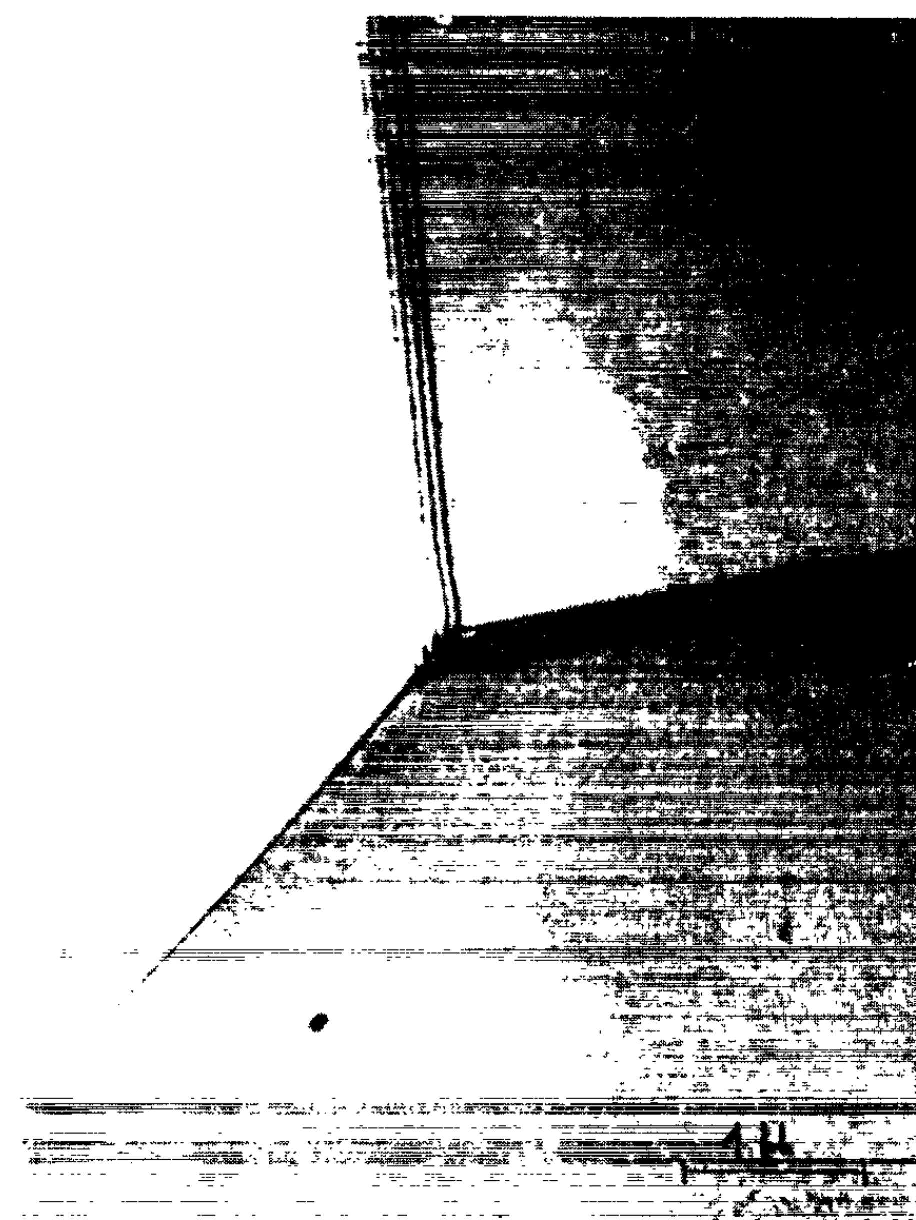



Fig. 8.

Aux températures de nos expériences, voisines de $T_c$, l'énergie de surface est négative lorsque $\sqrt{2}\varkappa > 1$ ([8]), soit lorsque $\rho_0 > \rho_{0c} = 2{,}47 \pm 0{,}07\ \mu.\Omega$-cm.

Les échantillons, obtenus sous forme de cubes de côté 1 cm, contenaient, en poids, les quantités suivantes d'impuretés : [1], $< 10.10^{-6}$; [2], $50.10^{-6}$; [3], 1,0 % Mg; [4], 1,6 % Mg; [5], 3,0 % Mg; [6], 4,3 % Mg; [7], 7,5 % Mg; [8], 9,7 % Mg; [9], 11,3 % Mg. Après un recuit d'homogénéisation pendant 2 h à 450°C, suivi d'une trempe à l'eau, ils ont été (*a*) fortement écrouis, en réduisant la section de 97 % par laminage sous azote liquide, et mesurés avant réchauffement, puis (*b*) mesurés après un nouveau recuit suivi d'une trempe. Les mesures d'aimantation ont été faites par une méthode d'extraction; les échantillons, découpés en plaques, avaient leurs surfaces parallèles au champ magnétique.

Pour tous les échantillons, le champ nécessaire pour annuler l'aimantation était conforme à la théorie [([1]), ([9])]. Mais, aucune théorie ne prévoit *quantitativement* encore le comportement du flux gelé $\mu$. Nous avons trouvé que celui-ci, exprimé en pourcentage de l'aimantation maximale, était sensiblement indépendant de la température entre 0,8°K et la température de transition. La figure 1 donne $\mu$ en fonction de $\rho_0$ pour les deux états (écroui : signes pleins; recuit : signes creux) de chaque échantillon. Elle met en évidence une brusque augmentation de $\mu$ qui se manifeste lorsque $\rho_0$ dépasse la valeur critique $\rho_{0c}$, phénomène qu'on retrouve dans les expériences de Pippard ([13]) sur des alliages de l'indium dans l'étain.

La microscopie électronique en transmission faite sur l'échantillon écroui met en évidence une très forte concentration de dislocations, laquelle ne varie guère entre un alliage dilué ([4], *fig.* 2) et un alliage à forte concentration de magnésium ([8], *fig.* 3). Pour les alliages recuits on remarque, en accord avec Thomas ([11]), que la concentration de dislocations est (*a*) beaucoup plus faible et (*b*) d'autant plus faible que la concentration de magnésium est élevée, tant à l'intérieur des grains ([4], *fig.* 4; [6], *fig.* 6) que près des joints de grain ([4], *fig.* 5; [6], *fig.* 7; [7], *fig.* 8).

Une confrontation entre les micrographies électroniques et la figure 1 démontre que $\mu$ est essentiellement déterminé par $\rho_0/\rho_{0c}$, c'est-à-dire par le signe de $1 - \sqrt{2}\varkappa$ ou de l'énergie de surface : l'influence *directe* des dislocations sur $\mu$ est faible, mais elles peuvent agir *indirectement* sur $\mu$ en modifiant $\rho_0$ [6]. Le flux qui traverse un échantillon à l'état mixte $(\sqrt{2}\varkappa > 1)$ [([1]), ([2])] peut donc être bloqué plus facilement que lorsqu'il s'agit d'un échantillon à l'état intermédiaire classique $(\sqrt{2}\varkappa < 1)$; cette différence pourrait provenir de la structure beaucoup plus fine de l'état mixte.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) A. A. ABRIKOSOV, *J. Exptl. Theoret. Phys.*, (U. S. S. R.), 32, 1957, p. 1442.

([2]) B. B. GOODMAN, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 597.

(3) B. B. GOODMAN, *Phys. Lett.*, 1, 1962, p. 215; G. BON MARDION, B. B. GOODMAN et A. LACAZE, *Phys. Lett.*, 2, 1962, p. 321; T. F. STROMBERG et C. A. SWENSON, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 370; T. KINSEL, E. A. LYNTON et B. SERIN, *Phys. Lett.*, 3, 1962, p. 30.

(4) D. SHAW et R. MAPOTHER, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1474.

(5) J. J. HAUSER et R. BUELHER, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 142.

(6) B. LASAREW et A. GALKIN, *J. Phys. U. S. S. R.*, 8, 1944, p. 371.

(7) J. K. HULM et B. B. GOODMAN, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 659.

(8) V. L. GINZBURG et L. D. LANDAU, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 20, 1950, p. 1064.

(9) L. P. GORKOV, *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R.), 37, 1959, p. 1407.

(10) B. B. GOODMAN, *I. B. M. Journal*, 6, 1962, p. 63.

(11) E. A. DAVIES, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 255, 1960, p. 407.

(12) N. PHILLIPS, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 676.

(13) A. B. PIPPARD, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 248, 1955, p. 97.

(14) G. THOMAS, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1213.

*(Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Grenoble.)*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détecteurs de rayonnements nucléaires à structure n-i-p, sans fenêtre d'entrée.* Note (*) de MM. **Paul Siffert** et **André Coche**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

Premiers résultats obtenus à l'aide de jonctions diffusées au lithium, sur lesquelles on a réalisé une barrière de surface.

La zone sensible d'un détecteur à barrière de surface ou à jonction diffusée, est limitée par la résistivité du matériau semi-conducteur de départ et la polarisation maximale applicable à la diode.

Mayer ([1]), Elliott ([2]) et Mann ([3]) ont mis au point, par diffusion de lithium dans le silicium suivant une technique élaborée par Pell ([4]), des diodes dont la région de charge d'espace peut dépasser 5 mm. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs ainsi que le mécanisme de la migration du lithium ont été décrits par ces auteurs.

Les premiers détecteurs de ce type présentaient une fenêtre d'entrée importante (100 μ) par suite de la présence, sur l'une des faces, d'une région *n* très riche en lithium, et sur l'autre face, de la zone *p* résiduelle. Mann ([3]) d'une part, Blankenship ([5]) d'autre part, ont pu, par des procédés différents, réduire cette fenêtre à quelques microns.

En partant d'une diode obtenue par la méthode de migration mentionnée ci-dessus, et en formant une barrière de surface sur le silicium ainsi compensé, nous avons supprimé la « zone morte » qui absorbe les rayonnements de faible parcours.

*Réalisation.* — Le matériau de base est constitué par du silicium *p*, de résistivité 100 Ω-cm, de durée de vie 900 μs, découpé en plaquettes de 1 à 3 mm d'épaisseur.

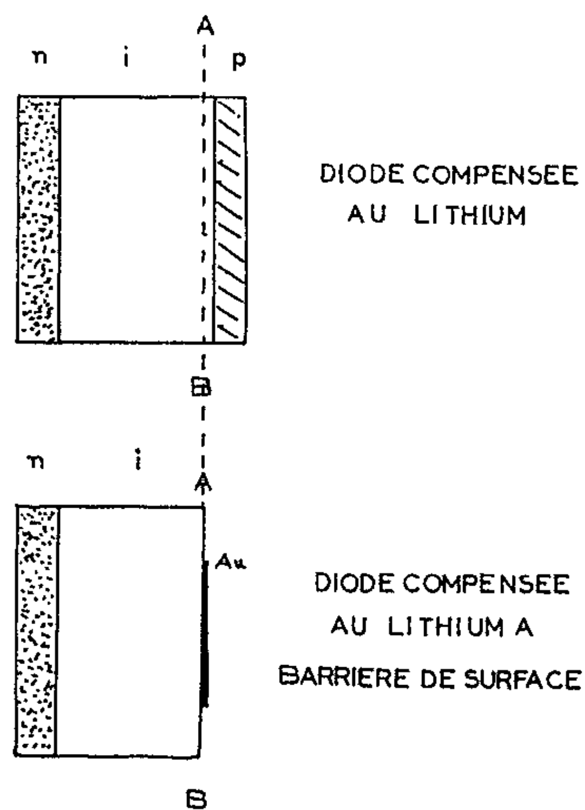



Fig. 1.

La méthode de préparation des diodes est semblable à celle employée par les autres auteurs, mise à part la migration de lithium. Cette dernière, qui est habituellement effectuée dans un bain d'huile silicone, est ici réalisée à l'air à une température de 130°C, sous l'action d'une tension inverse de 200 à 300 V.

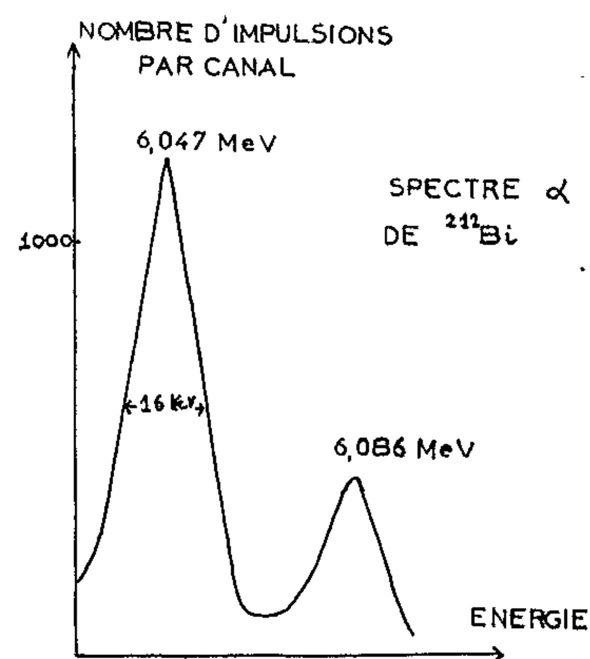



Fig. 2.

On enlève ensuite par polissage, la zone *p* que le lithium n'a pas atteinte. Après un décapage chimique, on dépose, par évaporation sous vide, sur la face AB (*fig.* 1), une couche d'or à travers laquelle se fait l'irradiation.

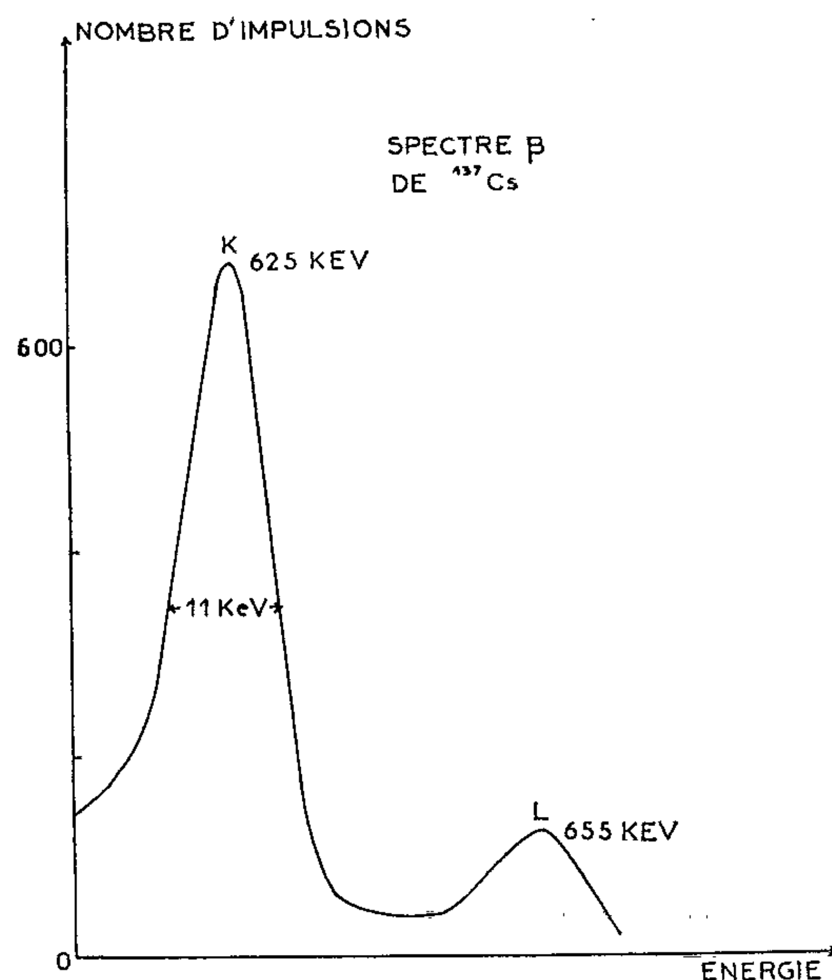



Fig. 3.

*Résultats.* — Le courant inverse de la diode diminue fortement après la fin de la réalisation pour se stabiliser, au bout de quelques jours, à des valeurs proches de 0,2 μA pour une tension inverse de l'ordre de 200 V.

— La capacité reste constante dès qu'une polarisation d'une vingtaine de volts est appliquée à la diode, ce qui montre que toute l'épaisseur de silicium est occupée par la zone de charge d'espace.

— Le temps de montée des impulsions produites par irradiation aux rayonnements de $^{210}Po$ ou de $^{137}Cs$ est de l'ordre de 10 à 15 ns.

— En utilisant un ensemble électronique à faible bruit, nous avons pu séparer les deux raies $\alpha$ de $^{212}Bi$ (6,047 et 6,086 MeV) avec une largeur à mi-hauteur de 16 keV (*fig.* 2), alors que la résolution d'une diode ordinaire au lithium est de 2 à 5 % pour de tels rayonnements.

— La figure 3 montre le spectre (obtenu à température ambiante) des électrons de conversion d'une source de $^{137}Cs$ (625 et 655 keV), la largeur à mi-hauteur étant égale à 11 keV.

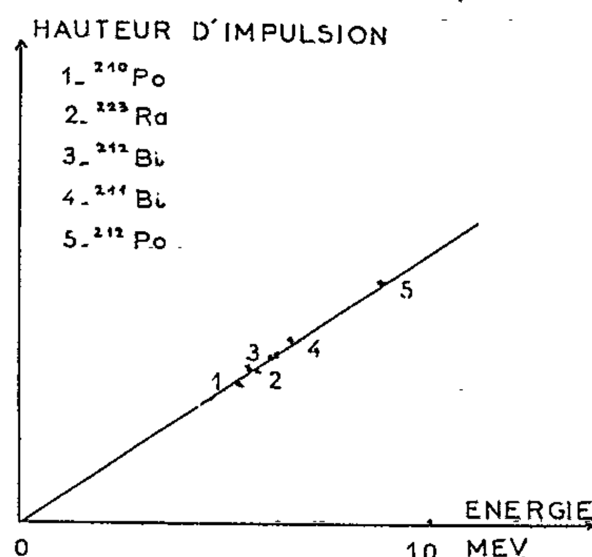



Fig. 4.

— La figure 4 qui représente la hauteur d'impulsion pour différents rayonnements $\alpha$ en fonction de leur énergie, fait ressortir la linéarité et l'absence de toute fenêtre d'entrée du dispositif.

D'autres essais sont actuellement en cours sur des plaquettes de silicium de plus grande épaisseur.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) J. W. MAYER, N. A. BAILY et H. L. DUNLAP, *Conférence d'Électronique nucléaire*, Belgrade, 1961, p. 567.

(2) J. H. ELLIOTT, *Nucl. Instr. Meth.*, 12, 1960, p. 60.

(3) H. M. MANN, *A. N. L.*, Report 6455; *A. M. U.-A. N. L. Nucl. Engineering Education Conference*, Argonne, 1962.

(4) E. M. PELL, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 291.

(5) J. L. BLANKENSHIP et C. J. BORKOWSKI, *I. R. E. Trans. Nucl. Sc.*, N. S, 8, 1962, p. 181.

(*Département de Chimie nucléaire, Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Attaque sélective des couches d'oxyde de fer.* Note (*) de M. **Pierre Haymann** et Mme **Christiane Waldburger**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Quelques résultats sont présentés relativement à l'attaque sélective des couches d'oxyde qui se forment sur le fer au cours d'un bombardement ionique. On montre, en particulier, que les couches d'oxyde doivent croître en épitaxie pour que ce type d'attaque puisse avoir lieu.

Nous avons cherché à étendre aux métaux cubiques centrés les résultats obtenus sur l'attaque sélective de métaux cubiques faces centrées [1]. En fait l'observation des variations de la morphologie superficielle et de l'état de surface de cristaux de fer au cours de bombardements effectués à différentes températures dans une section d'attaque ionique [2], nous a finalement conduit à l'étude de l'attaque des couches d'oxyde de fer, le métal s'oxydant au cours du bombardement, la densité des ions étant seulement de 0,2 $\mu A/mm^2$.

*Résultats expérimentaux.* — Un cristal unique de fer pur électrolytique, poli électrolytiquement a été observé en diffraction électronique pendant l'attaque par des ions $A^+$ de 10 keV effectuée à différentes températures.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | Température. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20°. | 250°. | 500°. | 600°. | 820°. | 960°. |
| Diagramme de diffraction après 5 mn ........ | Taches dues à Fe | Id. | Id. | FeO épitaxique | Id. | Id. |
| Après 30 mn ...... | Taches dues à Fe et anneaux dus à $Fe_3O_4$ | Id. Structure fibreuse due à $Fe_3O_4$ | Structure fibreuse due à $Fe_3O_4$ | – | – | – |
| Morphologie superficielle .......... | Pas d'attaque sélective | Structure granuleuse | – | Attaque sélective | Id. | Id. |

Au-dessus de 570°, on constate une augmentation très nette de l'oxydation; ce phénomène est très certainement dû à la transformation $Fe_3O_4 \rightleftharpoons 3\,FeO + 1/2\,O_2$; l'oxyde FeO est très bien orienté (*fig.* 1). La surface qui était restée brillante jusqu'à cette température, prend une teinte mauve.

Nous avons fait varier l'angle d'incidence des ions afin de savoir si l'attaque sélective qu'on observe (*fig.* 2) provient de la couche d'oxyde ou est seulement due au fer. Les résultats déjà obtenus [3] nous permettent d'assurer qu'il s'agit seulement de l'attaque sélective de FeO. Dans des expériences plus récentes nous avons décollé cette couche d'oxyde qui atteint après 1 h de bombardement une épaisseur de l'ordre de 1 μ.

L'épaisseur de l'oxyde FeO décroît lorsqu'on augmente la température et l'on observe une décroissance correspondante de l'attaque sélective qui se manifeste par une augmentation de la pseudo-période (*fig.* 3).

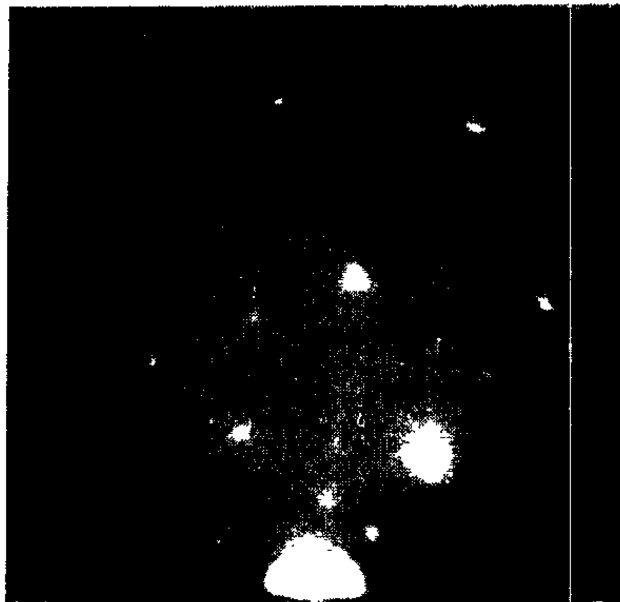


Fig. 1.

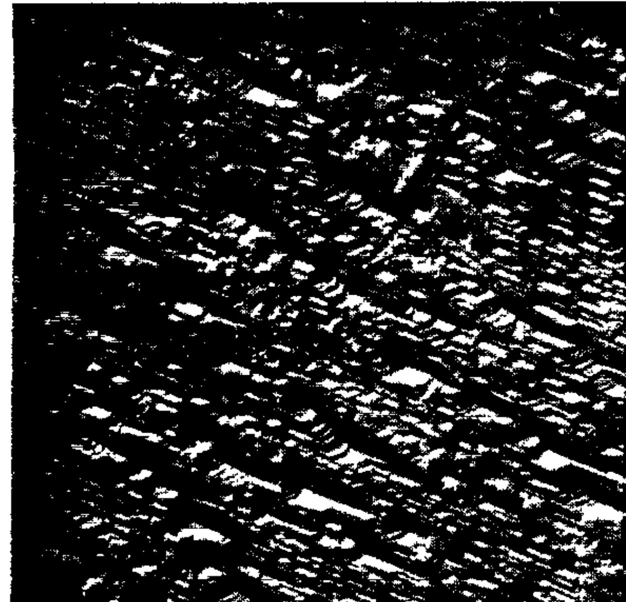


Fig. 2.

Fig. 1. — Diagramme de diffraction par réflexion d'une surface de fer oxydé à 600°C sous bombardement ionique par ions $A^+$ de 10 keV.

Fig. 2. — Empreinte carbone-platine de la surface de fer (plan 251) après bombardement ionique sous une incidence normale. (G × 6 000.)

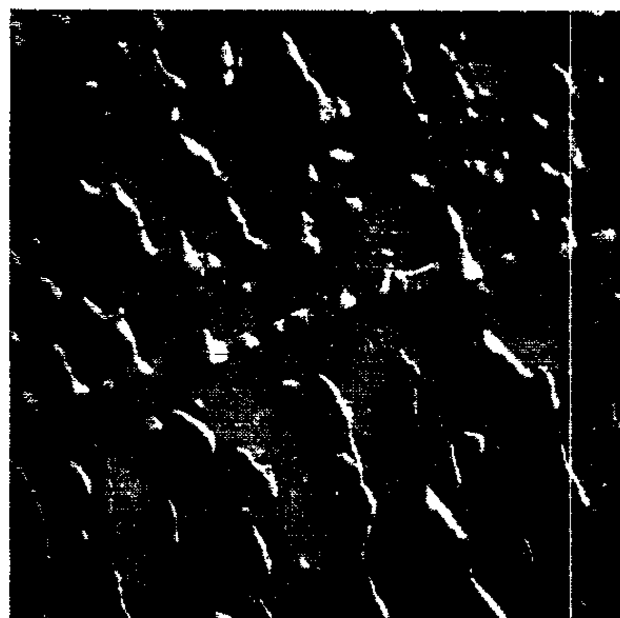


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Même surface bombardée et oxydée à 820°C, effet d'attaque sélective et de germination. (G × 6 000.)

Fig. 4. — Surface bombardée à 960°C dans les mêmes conditions que précédemment, germes d'oxyde FeO. (G × 4 500.)

Lorsqu'on bombarde l'échantillon avec des ions $A^+$ provenant d'un plasma alimenté en gaz argon commercial, on constate vers 850°C l'apparition de cristallites dont l'orientation dépend de l'orientation du réseau du fer sous-jacent (*fig.* 3). L'étude de ce phénomène a déjà été faite par Bardolle et Benard [4]; il semble cependant se manifester à une température plus basse. On ne l'observe pas lorsqu'on chauffe l'échantillon sans le bombarder ou lorsqu'on utilise de l'argon pur pour alimenter

le canon à ions. Dans ce dernier cas on peut faire réapparaître ce phénomène en introduisant une fuite d'oxygène au niveau de l'échantillon (2).

Les mêmes constatations peuvent être faites au-dessus du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (*fig.* 4). La pseudo-période diminue alors. Il est également possible qu'à l'attaque sélective de l'oxyde vienne se superposer une attaque du métal sous-jacent.

Ainsi, l'attaque sélective des couches d'oxyde est fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. On l'observe lorsque la couche est épitaxique et qu'elle a une épaisseur supérieure à environ 100 Å.

Pour des valeurs plus faibles, comprises approximativement entre 50 et 100 Å; aucune attaque n'est observée. Pour des valeurs encore plus faibles le fer lui-même est attaqué.

L'attaque sélective existe également lorsque la couche d'oxyde n'est pas épitaxique, mais elle se manifeste alors, par une granulation provenant de l'attaque différentielle des microcristaux qui la composent.

*Conclusion.* — Il semble que les résultats obtenus dans le cas du fer puissent s'appliquer à un grand nombre de métaux et que le phénomène d'épitaxie soit absolument nécessaire pour obtenir le faciès d'attaque sélective tel qu'on l'obtient sur la figure 2. On constate cependant dans le cas du fer une épitaxie à 600°C qui n'est signalée par aucun auteur. Le bombardement ionique semblerait alors jouer un rôle sélectif lié sans doute aux conditions d'épitaxie entre FeO et Fe, la croissance s'effectuant suivant les densités maximales de l'un et l'autre réseau, rangées qui jouent également le principal rôle dans l'attaque sélective.

On peut également espérer faire varier les conditions d'oxydation en adjoignant à de l'argon pur de l'oxygène en proportion calculée, afin de modifier les vitesses respectives d'oxydation et de décapage et de changer ainsi les conditions d'épitaxie.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) P. HAYMANN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 85.

(2) P. HAYMANN et H. GERVAIS, *Colloque sur le bombardement ionique*, C. N. R. S., 1961, p. 79.

(3) P. HAYMANN, *Thèse Doctorat*, Faculté des Sciences, Paris, juin 1962.

(4) J. BARDOLLE et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231.

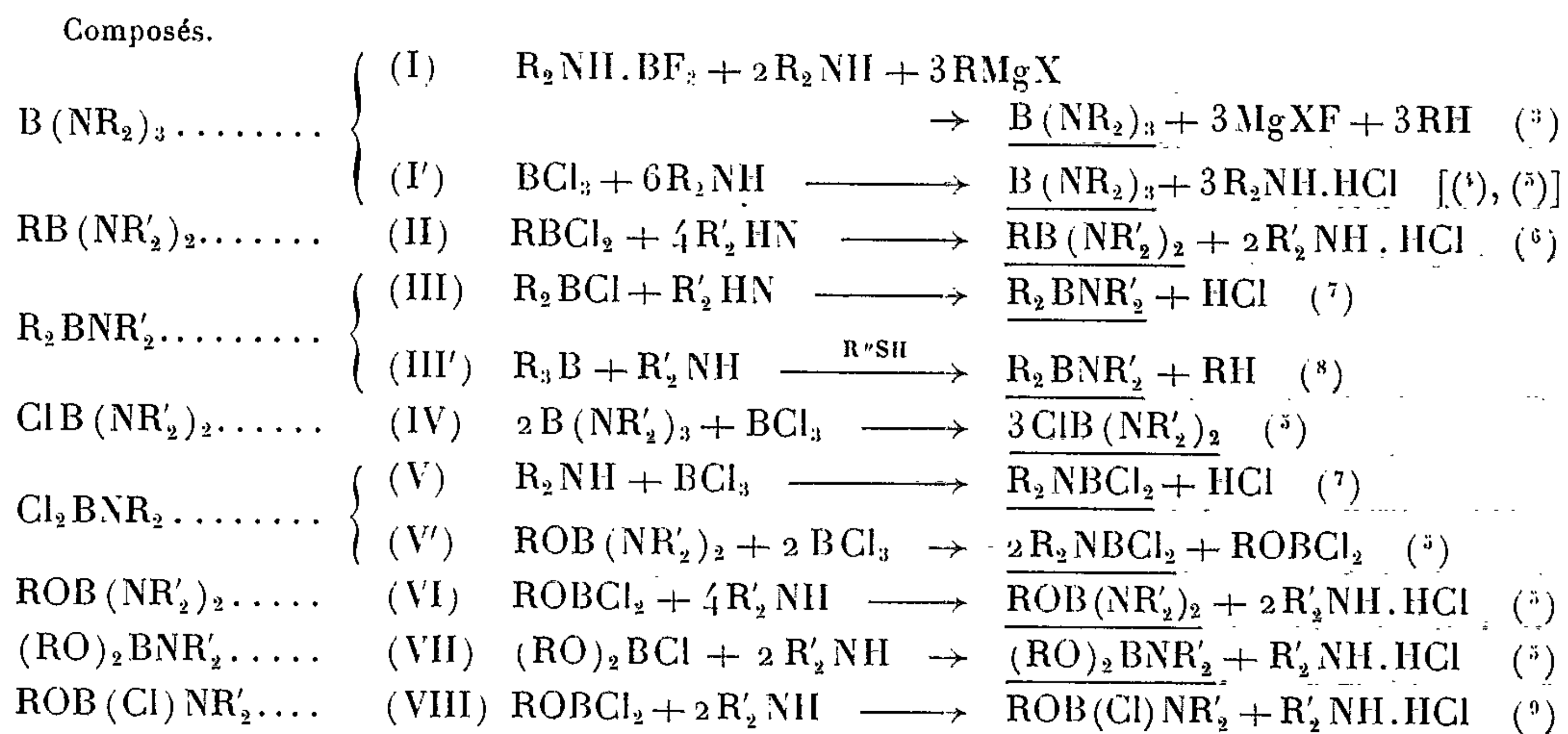
(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,*
*place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de la liaison entre le bore et le radical* —$NR_2$. Note (*) de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude magnétooptique des combinaisons azotées du bore s'insère dans le cadre des travaux effectués en vue de l'établissement d'une systématique de rotations de liaisons. Elle permet, d'autre part, de poursuivre la comparaison déjà réalisée dans le cas des liaisons bore-oxygène [1] entre le comportement des liaisons B—X et celui des liaisons « donneur-accepteur » $\bar{B}—\overset{+}{X}$ [2].

On dispose actuellement d'une variété suffisante de composés azotés du bore pour envisager une étude systématique des propriétés magnéto-optiques de la liaison B—N et pour mettre éventuellement en évidence l'influence exercée par les groupements voisins. Nous envisagerons, en premier lieu, des composés dans lesquels seul l'environnement de l'atome de bore est variable, celui de l'atome d'azote restant identique.

*Préparation et caractérisation.* — Les divers modes de préparation utilisés au cours de ce travail peuvent être résumés par les équations suivantes :



| Composés. | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $B(NR_2)_3$ | (I) | $R_2NH.BF_3 + 2R_2NH + 3RMgX \rightarrow$ | $\underline{B(NR_2)_3} + 3MgXF + 3RH$ | [3] |
| | (I′) | $BCl_3 + 6R_2NH \longrightarrow$ | $\underline{B(NR_2)_3} + 3R_2NH.HCl$ | [[4], [5]] |
| $RB(NR'_2)_2$ | (II) | $RBCl_2 + 4R'_2HN \longrightarrow$ | $\underline{RB(NR'_2)_2} + 2R'_2NH.HCl$ | [6] |
| $R_2BNR'_2$ | (III) | $R_2BCl + R'_2HN \longrightarrow$ | $\underline{R_2BNR'_2} + HCl$ | [7] |
| | (III′) | $R_3B + R'_2NH \xrightarrow{R''SH}$ | $\underline{R_2BNR'_2} + RH$ | [8] |
| $ClB(NR'_2)_2$ | (IV) | $2B(NR'_2)_3 + BCl_3 \longrightarrow$ | $\underline{3ClB(NR'_2)_2}$ | [5] |
| $Cl_2BNR_2$ | (V) | $R_2NH + BCl_3 \longrightarrow$ | $\underline{R_2NBCl_2} + HCl$ | [7] |
| | (V′) | $ROB(NR'_2)_2 + 2BCl_3 \rightarrow$ | $\underline{2R_2NBCl_2} + ROBCl_2$ | [5] |
| $ROB(NR'_2)_2$ | (VI) | $ROBCl_2 + 4R'_2NH \longrightarrow$ | $\underline{ROB(NR'_2)_2} + 2R'_2NH.HCl$ | [5] |
| $(RO)_2BNR'_2$ | (VII) | $(RO)_2BCl + 2R'_2NH \rightarrow$ | $\underline{(RO)_2BNR'_2} + R'_2NH.HCl$ | [5] |
| $ROB(Cl)NR'_2$ | (VIII) | $ROBCl_2 + 2R'_2NH \longrightarrow$ | $\underline{ROB(Cl)NR'_2} + R'_2NH.HCl$ | [9] |

Les détails expérimentaux de ces préparations se trouvent rapportés dans les références mentionnées en regard de chaque réaction. Nous nous bornerons à signaler quelques observations que nous avons été à même de faire. C'est ainsi tout d'abord que l'équation (II) ne peut être considérée que comme une simplification, étant donné que les produits de la réaction renferment des combinaisons cycliques du type borazole. D'autre part, l'élimination de l'acide chlorhydrique formé dans les réactions (III) et (V) est réalisée de façon satisfaisante sous forme de chlorhydrate par addition d'amine tertiaire au mélange réactionnel.

Les principales constantes physiques ainsi que la teneur en bore des échantillons étudiés se trouvent consignées dans le tableau I.

TABLEAU I.

| N° | Formule. | É (°C/mm). | $d_4^{20}$. | $n_D^{20}$. | B % calculé. | B % trouvé. | $[\rho]_M$ (µrad). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $B[N(C_2H_5)_2]_3$ | 51-53/$_{0,3}$ | 0,8249 | 1,4455 | 4,76 | 4,71 | 1 197 |
| 2. | $B[N(n\text{-}C_3H_7)_2]_3$ | 121-123/$_{0,6}$ | 0,8470 | – | 3,47 | 3,42 | 1 634 |
| 3. | $B[N(n\text{-}C_4H_9)_2]_3$ | 147-148/$_{0,3}$ | 0,8488 | – | 2,73 | 2,70 | 2 072 |
| 4. | $n\text{-}C_4H_9B[N(C_2H_5)_2]_2$ | 95-97/$_{12}$ | 0,8120 | – | 5,10 | 5,07 | 1 145 |
| 5. | $n\text{-}C_5H_{11}B[N(C_2H_5)_2]_2$ | 104-105/$_{11}$ | 0,8196 | 1,4500 | 4,78 | 4,71 | 1 217 |
| 6. | $(n\text{-}C_3H_7)_2BN(C_2H_5)_2$ | 68-70/$_{14}$ | 0,7698 | 1,4317 | 6,40 | 6,35 | 945 |
| 7. | $(n\text{-}C_4H_9)_2BN(C_2H_5)_2$ | 50-51/$_{1}$ | 0,7805 | 1,4375 | 5,49 | 5,43 | 1 092 |
| 8. | $(n\text{-}C_4H_9)_2BN(n\text{-}C_4H_9)_2$ | 146-147/$_{14}$ | 0,7996 | 1,4422 | 4,27 | 4,24 | 1 385 |
| 9. | $ClB[N(C_2H_5)_2]_2$ | 79-80/$_{11}$ | 0,8925 | 1,4553 | 5,68 | 5,60 | 1 035 |
| 10. | $Cl_2BN(C_5H_{11})_2$ | 76-77/$_{0,7}$ | 0,9709 | – | 4,55 | 4,52 | 1 131 |
| 11. | $n\text{-}C_4H_9OB[N(C_2H_5)_2]_2$ | 62-63/$_{0,1}$ | 0,8422 | 1,4352 | 4,74 | 4,71 | 1 214 |
| 12. | $n\text{-}C_4H_9OB[N(n\text{-}C_4H_9)_2]_2$ | 128-131/$_{0,1}$ | 0,8445 | 1,4511 (*) | 3,19 | 3,17 | 1 798 |
| 13. | $(n\text{-}C_4H_9O)_2BN(C_2H_5)_2$ | 59-61/$_{0,1}$ | 0,8543 | 1,4233 | 4,72 | 4,68 | 1 116 |
| 14. | $(n\text{-}C_4H_9O)_2BN(n\text{-}C_4H_9)_2$ | 103-105/$_{0,1}$ | – | 1,4309 (**) | 3,79 | 3,75 | 1 409 |
| 15. | $n\text{-}C_4H_9OB(Cl)N(n\text{-}C_4H_9)_2$ | 70-71/$_{11}$ | 0,9031 | 1,4313 (*) | 4,37 | 4,32 | 1 183 |

(*) Mesures effectuées à $t = 23°C$.
(**) Mesures effectuées à $t = 21°C$.

*Étude magnétooptique.* — Les valeurs de la rotation magnétique moléculaire $[\rho]_M$ de ces combinaisons se trouvent mentionnées dans la dernière colonne du tableau I. Ces valeurs sont déterminées dans les conditions habituelles [$t = 20°C$, $\lambda = 0,578\ \mu$ [10]] et sont exprimées en millionièmes de radian (µrad).

La contribution des groupements $—CH_2—$ obtenue par comparaison de composés homologues paraît sensiblement constante et égale à $73 \pm 1$ µrad, c'est-à-dire identique à la valeur généralement observée. Il semble donc légitime d'utiliser ces valeurs pour calculer le module de rotation de la liaison B—N. Cette détermination n'est cependant pas aussi aisée que celle des liaisons B—O [1] et B—Cl [11]. Il ressort, en effet, de l'étude des amines [10] que la liaison N—C ne conserve pas un module tout à fait constant dans les amines primaires, secondaires et tertiaires. Ce caractère évolutif de la liaison azote-carbone se traduit dans notre cas par une double difficulté résidant, d'une part dans l'incertitude où nous nous trouvons quant à la valeur à attribuer à la rotation de la liaison N—C et, d'autre part, dans le fait que l'erreur commise en supposant cette contribution constante est certainement plus importante que dans le cas des combinaisons oxygénées ou chlorées. Ces réserves faites, on peut penser que c'est encore la liaison N—C existant dans les amines tertiaires qui est la plus proche de celle qui intervient dans les composés examinés ici, ce qui conduit à adopter la valeur $\rho_{N-C} = 47$ µrad [10]. Il est à noter qu'une partie des difficultés qui viennent d'être soulignées

peut être écartée en considérant non la liaison B—N, mais la liaison unissant le bore au groupement —$NR_2$ pris dans son ensemble. Les résultats obtenus par ces deux procédés se trouvent réunis dans le tableau II [les modules imputables aux autres liaisons étant égaux à $\rho_{B-O} = 18 \pm 1$ µrad ([1]), $\rho_{B-C} = 45 \pm 1$ µ rad ([12]), $\rho_{B-Cl} = 143 \pm 2$ µrad ([11])].

TABLEAU II.

| Composés. | ρ(B—N). | ρ(B—N<C,C). | Composés. | ρ(B—N). | ρ(B—N<C,C) |
|---|---|---|---|---|---|
| $B(NR_2)_3$ ...... | 89 | — 5 | $Cl_2BNR'_2$ ...... | 159 | 65 |
| $RB(NR'_2)_2$ ..... | 90 | — 4 | $ROB(NR'_2)_2$ ... | 131 | 37 |
| $R_2BNR'_2$ ....... | 91 | — 3 | $(RO)_2BNR'_2$ ... | 141 | 47 |
| $ClB(NR'_2)_2$ .... | 136 | 42 | $ROB(Cl)NR'_2$ ... | 106 | 12 |

On est amené à constater que le groupement (B—N<C,C) et, avec les réserves déjà formulées, la liaison B—N conservent des modules de rotation identiques dans les trois premiers types de composés dans lesquels n'existent que des liaisons B—N et B—C. Ces modules cessent d'être constants quand le bore se trouve lié en même temps qu'à l'azote à des atomes de chlore ou d'oxygène, c'est-à-dire à des éléments électronégatifs. L'interprétation de ces variations ne paraît pas immédiate.

Mais il n'en reste pas moins que la liaison B—N examinée ici se distingue toujours avec beaucoup de netteté de la liaison de coordination qui peut s'édifier entre ces deux atomes et dont la rotation a une très grande valeur négative [dans les composés $F_3\bar{B}—\overset{+}{N}R_3$, en particulier, elle est égale à — 506 µrad ([2])].

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.
([2]) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.
([3]) A. DORNOW et H. H. GEHRT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 294, 1958, p. 81.
([4]) E. WIBERG et K. SCHUSTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 213, 1933, p. 77.
([5]) W. GERRARD, M. F. LAPPERT et C. A. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 381.
([6]) B. M. MIKHAILOV et T. K. KOSMINZKAYA, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 121, 1958, p. 656.
([7]) K. NIEDENZU, D. H. HARRELSON, W. GEORGE et J. W. DAWSON, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3637.
([8]) B. M. MIKHAILOV et YU N. BUBNOV, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1960, p. 1872.
([9]) W. GERRARD, M. F. LAPPERT et C. A. PEARCE, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 292.
([10]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
([11]) J.-P. LAURENT et M. PASDELOUP, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 133.
([12]) J.-P. LAURENT, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
*38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Représentation graphique de l'enrichissement d'un minerai par gravité.* Note (*) de MM. **Pierre Blazy** et **Amaury de Maistre**, transmise par M. Marcel Roubault.

Méthode de représentation globale d'une opération d'enrichissement par gravité donnant par simple lecture les caractéristiques pondérales et chimiques de chacun des produits obtenus. En comparant les représentations de plusieurs essais, on peut choisir les conditions les mieux adaptées à la résolution du problème posé.

Le principe de cette représentation est voisin de celui de la courbe de lavabilité des combustibles solides, mais alors que cette dernière, indépendante de l'appareil utilisé, est applicable seulement aux charbons, la représentation envisagée ici convient pour un minerai quelconque et dépend du concentrateur gravimétrique employé et des conditions de marche.

Principe de la courbe de lavabilité des combustibles solides. — Il consiste entre autres opérations, à séparer l'échantillon en différentes tranches densimétriques et à caractériser chacune d'elles par sa teneur en cendres.

La courbe est obtenue en représentant la somme des poids pour cent en fonction du rapport des pourcentages cumulés des cendres contenues dans chaque tranche à la somme de poids pour cent de chacune d'elles, d'abord dans le sens des densités croissantes puis dans le sens des densités décroissantes.

Principe de la représentation de la séparation par gravité d'un minerai. — Ceci n'est valable que pour des appareils donnant un échelonnement continu des produits selon leur densité. C'est le cas des tables à secousses, des spirales et des tables pneumatiques à étalement.

Le principe est le suivant : pour un essai donné, en divers points $i$ de l'appareil on prélève un échantillon $E_i$ qu'on caractérise par le pourcentage $P_i$ de son poids par rapport au poids des échantillons représentant la totalité du minerai traité et par sa teneur $C_i$ en un élément contenu dans le minerai tout venant.

Les échantillons sont classés dans l'ordre de prélèvement en allant des lourds ($i = 1$) vers les légers ($i = n$) et l'on effectue les produits $P_iC_i$ relatifs à chaque prélèvement, puis les sommes $\Sigma P_iC_i$ et $\Sigma P_i$ et les rapports $\Sigma P_iC_i/\Sigma P_i$; $i$ variant d'abord de 1 à $n$ puis de $n$ à 1. Enfin, on représente $\Sigma P_i$ en fonction de $\Sigma P_iC_i/\Sigma P_i$ pour $i$ croissant, puis pour $i$ décroissant. Le sens de l'échelle des ordonnées est inversé en passant de

$$\frac{\Sigma P_iC_i}{\Sigma P_i}\Big|_{\downarrow n}^{1} \text{ à } \frac{\Sigma P_iC_i}{\Sigma P_i}\Big|_{n}^{\uparrow 1}.$$

On obtient ainsi deux courbes caractéristiques de l'essai. Cette démarche correspond à assimiler à un point de l'appareil une densité fictive.

UTILISATION DES COURBES $\Sigma P_i = f(\Sigma P_i C_i / \Sigma P_i)$. — Dans la plupart des cas, les éléments de valeur d'un minerai traité par gravité sont les éléments lourds qui, dans les concentrateurs, sont recueillis dès l'origine du circuit. La teneur en un constituant de ces éléments caractérise l'échantillon $E_i$ prélevé. La courbe

$$\Sigma P_i = f\left(\frac{\Sigma P_i C_i}{\Sigma P_i}\right)\Big|_{\downarrow n}^{1}$$

pour les $i$ croissants représente alors la courbe des concentrés, et la courbe

$$\Sigma P_i = f\left(\frac{\Sigma P_i C_i}{\Sigma P_i}\right)\Big|_{n}^{\uparrow 1}$$

pour les $i$ décroissants, celle des stériles.

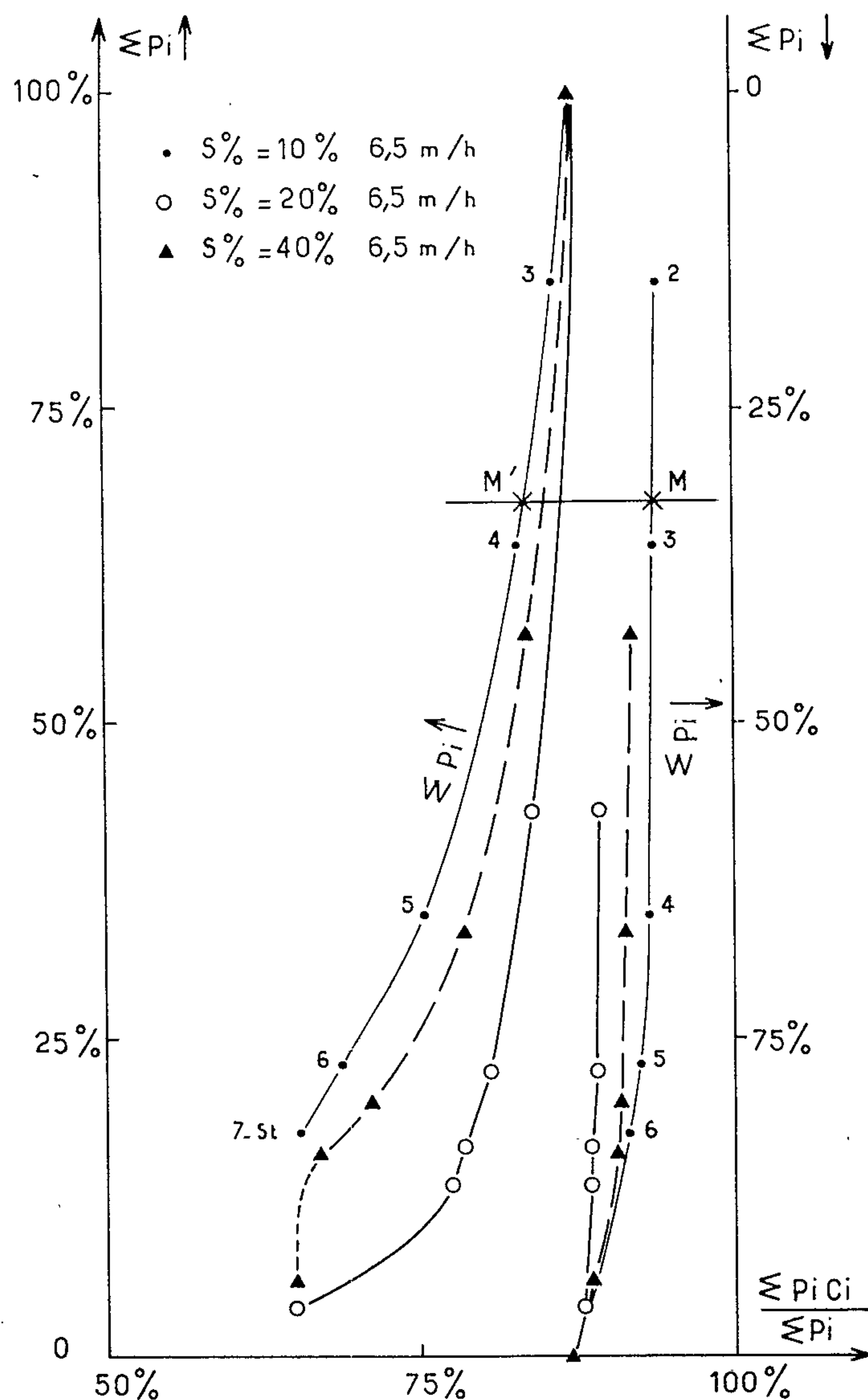



Fig. 1. — Représentation de trois essais sur spirale Humphreys 24 A pour une pulpe d'alimentation à 10, 20 et 40 % en solides.

Soit un tel couple de courbes obtenu pour un essai. Sur la courbe des concentrés pour un point M quelconque d'abscisse $\Sigma P_m C_m / \Sigma P_m$ et d'ordonnée $\Sigma P_m \downarrow$ (ordonnée prise sur l'échelle des $\Sigma P_i \downarrow$ avec $i$ croissant) :

— l'abscisse du point M représente la teneur moyenne des produits situés entre la tête du concentrateur et le point $M_c$ de l'appareil correspondant à M;

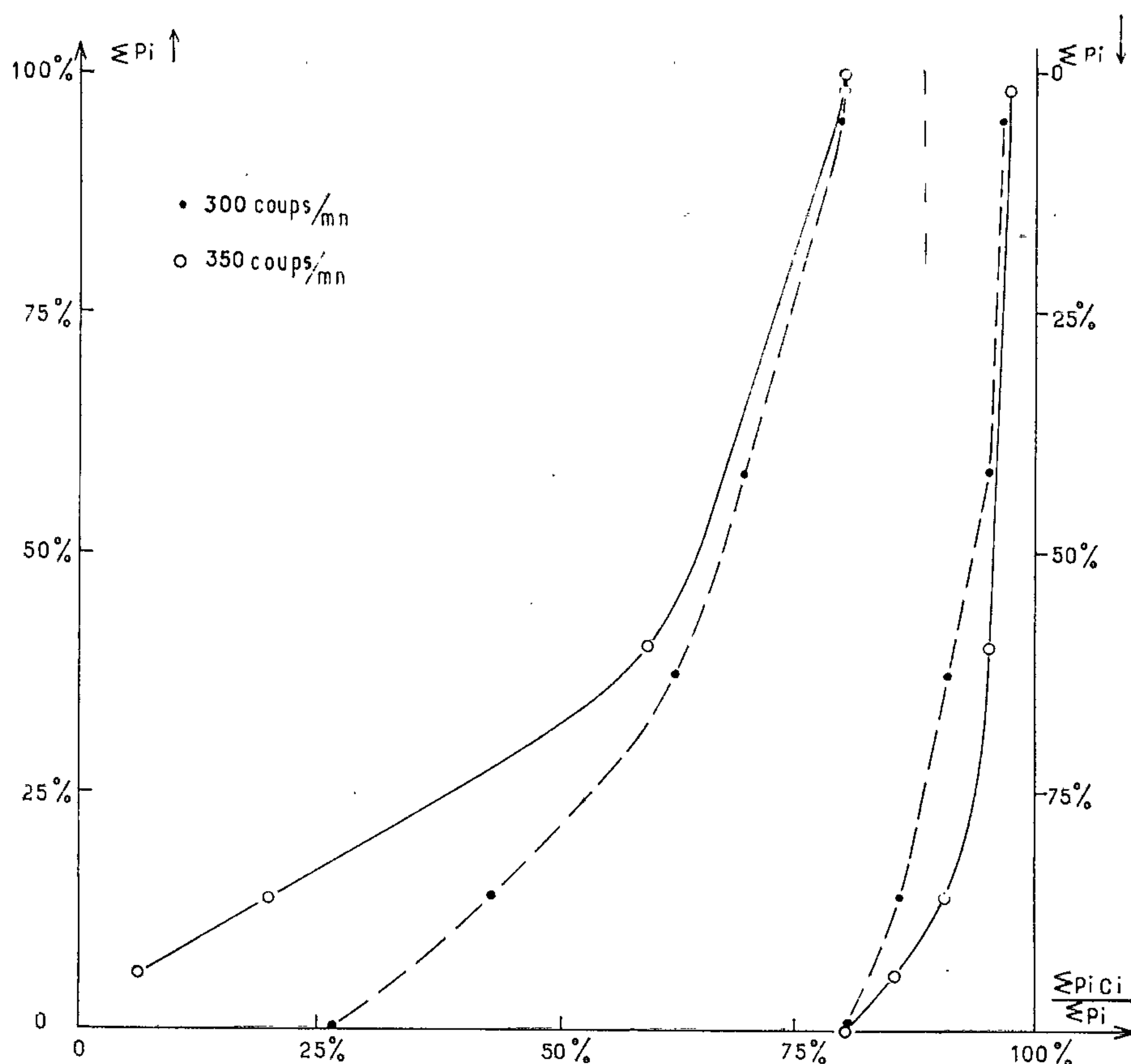



Fig. 2. — Représentation de deux essais sur table Wilfley n° 13 pour des fréquences de secousses de 300 et 350 coups/mn.

— l'ordonnée du point M représente le pourcentage en poids de la fraction du concentré précédemment définie.

Si, par M, nous menons une parallèle à l'axe des abscisses coupant la courbe des stériles en M', l'abscisse de M' donne la teneur moyenne des produits situés au-delà du point $M_c$. Les points d'ordonnée 100 % sur chacune des deux courbes représentent la teneur de l'alimentation. Le point d'abscisse maximal permet de connaître en même temps : la teneur maximale du concentré, la teneur du stérile correspondant et le rendement poids de l'opération. De plus, si des normes imposent la teneur du concentré, on peut déduire de cette représentation la teneur du stérile ou du mixte, le rendement poids de l'opération et l'endroit de l'appareil où il faut faire

la coupure. La position de cette coupure est d'autant plus précise que le nombre de prélèvements est plus grand.

Cette représentation permet, en outre, de comparer des essais différant les uns des autres par la variation d'un paramètre lié à l'appareil : chaque expérience étant représentée par un couple de courbes on peut juger de l'essai donnant le meilleur résultat. Les exemples ci-dessous concrétisent une telle manière d'opérer.

1° *Séparation d'un minerai barytique par spirale Humphreys.* — Rappelons tout d'abord que la spirale Humphreys possède 15 trous (numérotés de 1 à 15 à partir du haut) destinés à collecter les minéraux lors de leur descente, plus une boîte à stériles en bas de l'appareil. Soient trois essais qui diffèrent l'un de l'autre par le pourcentage en solide de la pulpe obtenue à partir d'un minerai barytique (0,5-1 mm) titrant 87 % en $SO_4Ba$. Dans le tableau ci-après figurent les résultats obtenus lors d'un essai avec une pulpe à 10 % de solide débitée à 6,5 m³/h (le trou n° 1 est fermé).

| Nos des trous. | $P_i$. | $C_i$ $SO_4Ba$ %. | $P_iC_i$. | $\Sigma P_iC_i \Big\vert_{\downarrow n}^{1}$. | $\Sigma P_i \Big\vert_{\downarrow n}^{1}$. | $\frac{\Sigma P_iC_i}{\Sigma P_i} \Big\vert_{\downarrow n}^{1}$. | $\Sigma P_iC_i \Big\uparrow_{n}^{1}$. | $\Sigma P_i \Big\uparrow_{n}^{1}$. | $\frac{\Sigma P_iC_i}{\Sigma P_i} \Big\uparrow_{n}^{1}$. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2...... | 14,9 | 93,85 | 1 398,36 | 1 398,36 | 14,9 | 93,85 | 8 701,51 | 100,0 | 87,01 |
| 3...... | 20,9 | 93,76 | 1 959,58 | 3 357,94 | 35,8 | 93,79 | 7 303,15 | 85,1 | 85,82 |
| 4...... | 29,4 | 92,70 | 2 725,38 | 6 083,32 | 65,2 | 93,30 | 5 343,57 | 64,2 | 83,23 |
| 5...... | 11,5 | 88,34 | 1 015,91 | 7 099,23 | 76,7 | 92,56 | 2 618,19 | 34,8 | 75,23 |
| 6...... | 5,7 | 78,64 | 448,25 | 7 547,48 | 82,4 | 91,59 | 1 602,28 | 23,3 | 68,77 |
| 7, etc... | 17,6 | 65,57 | 1 154,03 | 8 701,51 | 100,0 | 87,01 | 1 154,03 | 17,6 | 65,57 |

A partir de résultats similaires on construit trois couples de courbes (*fig.* 1) correspondant à trois essais effectués avec un débit de pulpe constant et égal à 6,5 m³/h pour des pourcentages de solides de 10, 20 et 40 %.

Ces courbes montrent que le meilleur essai correspond à un pourcentage de solide de 10 %, car il donne le concentré le plus riche en $SO_4Ba$ et le stérile le mieux épuré (les deux autres couples de courbes étant situés à l'intérieur du couple 10 %). Le rendement poids correspondant est 75 %, le concentré titre 92,7 % et le stérile 70 % en $SO_4Ba$. Pour ce faire, il est nécessaire de couper au trou n° 5.

2° *Séparation d'un minerai barytique par table à secousses.* — Deux essais effectués avec des fréquences différentes de secousses sont résumés sur la figure 2. Les échantillons sont pris tout le long de la bordure de la table. La comparaison des courbes montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec le plus grand nombre de secousses.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) A. MOREAU, *Le lavage des charbons* (*Revue de l'Industrie minérale*, 15 août et 1er septembre 1928).

(2) A. TERRA, *Essai d'une théorie de lavage* (*Revue de l'Industrie minérale*, 1er novembre 1938).

(*Laboratoire de l'École Nationale Supérieure de Géologie appliquée et de Prospection minière de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les mesures des coefficients d'autodiffusion dans les solides par autoabsorption de rayons β dans des échantillons d'épaisseur finie.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Renouf**, **Pierre Fouilloux** et **Paul Bussière**, transmise par M. Marcel Prettre.

On montre que la généralisation de l'équation de Krioukov et Zhoukhovitski conduit à une fonction difficilement exploitable du coefficient d'absorption $\mu$ du rayonnement par le matériau étudié. On propose alors une méthode nouvelle, non destructrice, donnant, indépendamment de $\mu$, une relation simple entre le coefficient de diffusion et l'intensité du rayonnement transmise par la seule face marquée au départ. Les avantages de cette méthode sont discutés.

La méthode de Krioukov et Zhoukhovitski [1] pour la détermination du coefficient d'autodiffusion D par autoabsorption de rayonnement β dans un solide est basée sur l'équation :

$$\log_e \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \log_e K - mt, \tag{1}$$

où $m = (\pi/l)^2 D$, et où figurent les intensités $I_1$ et $I_2$ transmises respectivement par les deux faces d'une pastille d'épaisseur $l$, après un recuit isotherme de durée $t$. K est une constante, indépendante de D et $t$, mais dépendant de l'absorption du rayonnement par le matériau.

Pour obtenir cette relation, on part des intégrales convenables de la concentration C à une profondeur $x$, qui peut être développée ainsi

$$C = C_0\left(\frac{h}{l} + \frac{2}{\pi}\sum_1^{\infty}\frac{1}{n}e^{-n^2 mt}\cos\frac{n\pi x}{l}\sin\frac{n\pi h}{l}\right), \tag{2}$$

$C_0$ étant la concentration du traceur dans la couche mince d'épaisseur $h$ déposée au départ. L'expression simple (1) peut être écrite si l'on ne conserve, pour la relation (2), que le terme où $n = 1$.

Si le terme en $n = 2$ est conservé, on aboutit à

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + K e^{-mt} + K' e^{-4mt}}{1 - K e^{-mt} + K' e^{-4mt}}, \tag{3}$$

K et K′ étant seulement fonction du coefficient $\mu$ de la loi, supposée exponentielle, d'absorption du rayonnement.

Dans ces conditions, on aboutit à l'expression

$$\log_e \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \log_e K - mt - \log_e(1 + K' e^{-4mt}). \tag{4}$$

L'équation (4) est plus difficile à appliquer que l'expression (1). Il faudrait établir, pour l'exploiter, un réseau de courbes où D serait la variable, $t$ étant connu ainsi que $l$.

Or le terme en $n = 2$ de la relation (2) peut être négligé seulement si la relation (3) se réduit au rapport de deux binômes, lorsque $K' e^{-4mt}$

est suffisamment petit devant $Ke^{-mt}$, condition qui s'écrit

$$(5)\qquad \frac{1-e^{-\mu l}}{1+e^{-\mu l}} e^{-3mt} \frac{\pi^2+\mu^2 l^2}{4\pi^2+\mu^2 l^2} \ll 1.$$

Dans nos études de l'autodiffusion du strontium dans le métatitanate de strontium, à l'aide du $^{89}Sr$, $\mu = 43\ cm^{-1}$ et, pour des disques d'épaisseur 0,4 mm, la condition ci-dessus impose des temps de diffusion assez longs à cause des petites valeurs de D, si l'on veut pouvoir utiliser l'équation simple (1).

Cette raison, ainsi que l'introduction de commodités expérimentales, nous ont conduits à reconsidérer les équations de diffusion dans le cas où l'on ne mesure que l'activité de la face marquée au départ, et où l'on considère un milieu de diffusion fini, dans lequel le rayonnement est absorbé suivant la loi exponentielle précitée.

Au bout d'un recuit isotherme d'une durée $t$, on mesure

$$(6)\qquad I_t = K_1 + K_2 \sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \frac{\mu l^2}{l^2\mu^2+n^2\pi^2} [1-(-1)^n e^{-\mu l}] e^{-n^2 mt}.$$

Pour un système $(l, t)$ remplissant la même condition que ci-dessus, inégalité (5), on peut ne conserver que le terme en $n = 1$. Si, alors, on considère tous les recuits terminés à des temps $t_i$ compris entre des temps $t_A$ et $t_B$, la solution est

$$\frac{I_{t_A} - I_{t_i}}{I_{t_A} - I_{t_B}} = \frac{1 - e^{-m(t_i - t_A)}}{1 - e^{-m(t_B - t_A)}}$$

Il suffit enfin de choisir $t_B - t_A$ assez grand pour que cette expression se réduise à

$$\log_e \frac{I_{t_A} - I_{t_B}}{I_{t_i} - I_{t_B}} = m(t_i - t_A).$$

On voit que les limitations sont les mêmes que dans le cas de l'utilisation de la méthode de Krioukov et Zhoukhovitski; cependant, la méthode proposée présente quelques avantages :

1° Il suffit de mesurer l'activité transmise par une seule face : ceci permet d'effectuer des comptages plus rapides et d'avoir des résultats presque indépendants d'une contamination toujours possible de la deuxième face lors d'un marquage non électrolytique.

2° Il est également intéressant de posséder une méthode conduisant à des comptages en continu, ceci sur une seule face, permettant ainsi de diminuer considérablement la complexité de l'appareillage.

(*) Séance du 1er avril 1963.

[1] S. N. Krioukov et A. A. Zhoukhovitski, *Dokl. Akad. Naouk*, 90, 1953, p. 379.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Calcul des susceptibilités magnétiques principales d'une molécule à partir de ses composantes tensorielles suivant les axes d'un référentiel donné.* Note (*) de Mlle **Jacqueline de Villepin** présentée par M. Paul Pascal.

Un exemple de ce problème se rencontre dans l'étude d'un cristal triclinique quand, ayant déterminé par des mesures magnétiques les composantes $\sum_{\text{molécules}} \chi_{ij}$ du tenseur cristallin relatif à un référentiel ORST donné, on cherche les susceptibilités principales $K_L$, $K_M$, $K_N$ de la molécule ainsi que les cosinus directeurs de ses axes principaux dans le système d'axes ORST ($i$, $j$ = R, S, T).

Soient $\alpha_k$, $\beta_k$, $\gamma_k$ les cosinus directeurs inconnus d'un axe principal moléculaire $k$ dans ce système d'axes ($k$ = L, M, N).

Le système d'équations, reliant les susceptibilités principales de la molécule aux composantes $\sum \chi_{ij}$ mesurées, découle aisément des règles de composition des tenseurs. Lorsque les contributions de chacune des molécules de la maille à une composante cristalline sont identiques (cas du système triclinique), la valeur de cette composante, rapportée à la masse d'une molécule, représente la contribution individuelle $\chi_{ij}$ d'une molécule. Le système d'équations correspond alors à un simple changement d'axes

$$
(\text{I})\quad \left\{
\begin{array}{lrl}
(1) & \chi_{SS} - \chi_{TT} = & (\beta_L^2 - \gamma_L^2)(K_L - K_N) + (\beta_M^2 - \gamma_M^2)(K_M - K_N),\\
(2) & \chi_{RR} - \chi_{TT} = & (\alpha_L^2 - \gamma_L^2)(K_L - K_N) + (\alpha_M^2 - \gamma_M^2)(K_M - K_N),\\
(3) & \chi_{RR} - \chi_{SS} = & (\alpha_L^2 - \beta_L^2)(K_L - K_N) + (\alpha_M^2 - \beta_M^2)(K_M - K_N),\\
(4) & \chi_{RS} = & \alpha_L\beta_L(K_L - K_N) + \alpha_M\beta_M(K_M - K_N),\\
(5) & \chi_{ST} = & \beta_L\gamma_L(K_L - K_N) + \beta_M\gamma_M(K_M - K_N),\\
(6) & \chi_{TR} = & \gamma_L\alpha_L(K_L - K_N) + \gamma_M\alpha_M(K_M - K_N).
\end{array}
\right.
$$

Dans le cas d'un cristal monoclinique dont l'axe de symétrie a été choisi pour axe de référence OT, deux de ces contributions individuelles $\chi_{ST}$ et $\chi_{TR}$ ne peuvent être mesurées, car la somme de chacune d'elles pour l'ensemble des molécules de la maille est nulle

$$\sum \chi_{ST} = \sum \chi_{TR} = 0.$$

Nous avons montré, dans un précédent Mémoire [1], qu'il était cependant possible de calculer la valeur de ces termes si l'on a pu évaluer les constantes magnétiques des éléments anisotropes de la molécule et la position de leurs axes principaux dans le système d'axes ORST. Un calcul de ce type a été effectué dans l'étude des acides adipique et succinique.

Pour un cristal orthorhombique il faudrait, en outre, calculer $\chi_{RS}$.

*Résolution du système* (I). — L'une des égalités (1), (2), (3) résulte des deux autres, il reste donc cinq équations pour déterminer les anisotropies

$(K_L - K_N)$, $(K_M - K_N)$ et trois inconnues de position (parmi les neuf cosinus directeurs liés par six relations du second degré).

Les équations (5) et (6) donnent immédiatement

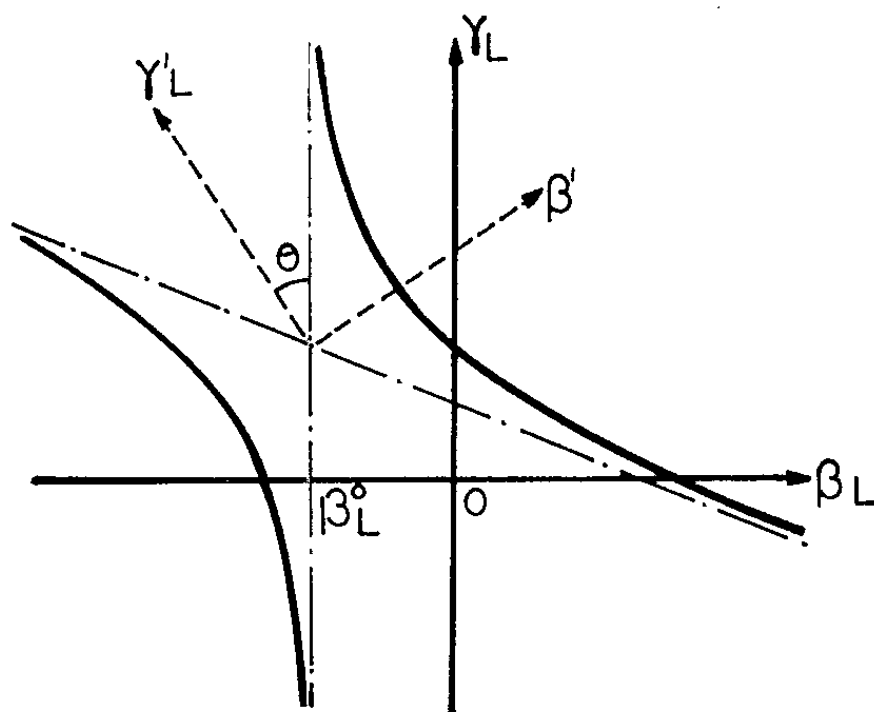
$$K_L - K_N = \frac{\beta_M \chi_{TR} - \alpha_M \chi_{ST}}{\gamma_L \gamma_N}, \tag{7}$$

$$K_M - K_N = \frac{\alpha_L \chi_{ST} - \beta_L \chi_{TR}}{\gamma_M \gamma_N}. \tag{8}$$

En utilisant les équations (3) et (4), on obtient de la même façon

$$K_L - K_N = \frac{(\alpha_M^2 - \beta_M^2)\chi_{RS} - \alpha_M \beta_M (\chi_{RR} - \chi_{SS})}{\gamma_L \gamma_M \gamma_N}, \tag{9}$$

$$K_M - K_N = \frac{\alpha_L \beta_L (\chi_{RR} - \chi_{SS}) - (\alpha_L^2 - \beta_L^2)\chi_{RS}}{\gamma_L \gamma_M \gamma_N}. \tag{10}$$




Il s'ensuit pour chacun des cosinus directeurs $\gamma_L$ et $\gamma_M$ une expression de la forme

$$\left.\begin{array}{ll}(11) & l = L \\ (12) & l = M\end{array}\right\} \quad \gamma_l = \frac{(\alpha_l^2 - \beta_l^2)\chi_{RS} - \alpha_l \beta_l (\chi_{RR} - \chi_{SS})}{\beta_l \chi_{TR} - \alpha_l \chi_{ST}}.$$

Après ces transformations, le nouveau système comprend les quatre équations (9), (10), (11), (12). Il est complété par la relation (13) obtenue en éliminant $(K_L - K_N)$ et $(K_M - K_N)$ des équations (1), (2), (4); ceci revient à annuler le déterminant formé par leurs coefficients

$$\begin{aligned}(13)\qquad &(\chi_{SS} - \chi_{TT})[(\alpha_L^2 - \gamma_L^2)\alpha_M \beta_M - (\alpha_M^2 - \gamma_M^2)\alpha_L \beta_L] \\ &+ (\chi_{RR} - \chi_{TT})[\alpha_L \beta_L (\beta_M^2 - \gamma_M^2) - \alpha_M \beta_M (\beta_L^2 - \gamma_L^2)] \\ &+ \chi_{RS}[(\beta_L^2 - \gamma_L^2)(\alpha_M^2 - \gamma_M^2) - (\beta_M^2 - \gamma_M^2)(\alpha_L^2 - \gamma_L^2)] = 0.\end{aligned}$$

On peut ordonner différemment les termes et écrire

$$A\alpha_M^2 - (A + B)\beta_M^2 + B\gamma_M^2 + C\alpha_M \beta_M = 0$$

en posant

$$\begin{aligned}A &= (\beta_L^2 - \gamma_L^2)\chi_{RS} - \alpha_L \beta_L (\chi_{SS} - \chi_{TT}), \\ B &= (\alpha_L^2 - \beta_L^2)\chi_{RS} - \alpha_L \beta_L (\chi_{RR} - \chi_{SS}) \quad (^2), \\ C &= (\alpha_L^2 - \gamma_L^2)(\chi_{SS} - \chi_{TT}) - (\beta_L^2 - \gamma_L^2)(\chi_{RR} - \chi_{TT}).\end{aligned}$$

Remplaçons $\gamma_M$ par l'expression équivalente

$$-\frac{\alpha_L\alpha_M+\beta_L\beta_M}{\gamma_L} \tag{14}$$

et multiplions les deux membres de l'équation par $\gamma_L^2/\beta_M^2$, il vient l'égalité (15) dont les solutions sont évidentes

$$a\frac{\alpha_M^2}{\beta_M^2}+b\frac{\alpha_M}{\beta_M}+c=0, \tag{15}$$

avec

$$a=B\alpha_L^2+A\gamma_L^2,$$
$$b=2B\alpha_L\beta_L+C\gamma_L^2,$$
$$c=B(\beta_L^2-\gamma_L^2)-A\gamma_L^2.$$

Les deux racines de cette équation correspondent respectivement à $\alpha_N/\beta_N$ et $\alpha_M/\beta_M$.

L'expression (14) donne $\gamma_M/\beta_M$; on déduit $\beta_M$ de la formule

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{\alpha_M^2}{\beta_M^2}+1+\frac{\gamma_M^2}{\beta_M^2}}}.$$

Connaissant $\alpha_M$, $\beta_M$, $\gamma_M$ en fonction des cosinus directeurs de l'axe L, on calcule ceux de N en utilisant les relations du type

$$\gamma_N=\alpha_L\beta_M-\alpha_M\beta_L.$$

Enfin, les équations (9) et (10) donnent $(K_L-K_N)$ et $(K_M-K_N)$; la mesure de la susceptibilité moyenne $\overline{\chi}$ permet de calculer $K_L$, $K_M$, $K_N$ grâce à l'égalité

$$3\overline{\chi}=K_L+K_M+K_N.$$

La méthode que nous proposons pour définir les trois cosinus directeurs indépendants inconnus est basée sur l'existence simultanée des relations (11), (12), (13). Elle comporte les phases suivantes.

1° La valeur de $\alpha_L$, prise comme paramètre, est choisie entre 0 et 1.

2° On détermine les valeurs de $\beta_L$ et $\gamma_L$ qui vérifient le système

$$\gamma_L=\frac{(\alpha_L^2-\beta_L^2)\chi_{RS}-\alpha_L\beta_L(\chi_{RR}-\chi_{SS})}{\beta_L\chi_{RT}-\alpha_L\chi_{ST}}, \tag{11}$$
$$\beta_L^2+\gamma_L^2=1-\alpha_L^2.$$

Ceci revient à chercher les points où l'hyperbole représentant la fonction (11) rencontre le cercle de rayon $\sqrt{1-\alpha_L^2}$.

Son centre a pour coordonnées

$$\beta_L^0=\alpha_L\frac{\chi_{ST}}{\chi_{TR}}.$$
$$\gamma_L^0=-\alpha_L\frac{(\chi_{RR}-\chi_{SS})\chi_{TR}+2\chi_{RS}\chi_{ST}}{\chi_{TR}^2}.$$

Il se déplace donc sur une droite fixe quand $\alpha_L$ varie.

La position de ses axes de symétrie $\beta'_L$ et $\gamma'_L$, fixée par l'angle $\theta$ que fait $\gamma'_L$ avec l'axe $\gamma_L$ des ordonnées, ne dépend pas de $\alpha_L$

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\chi_{TR}}{\chi_{RS}}.$$

En posant

$$D = 2\alpha_L^2 \times \frac{(\chi_{RR} - \chi_{SS})\chi_{ST}\chi_{TR} + \chi_{RS}(\chi_{ST}^2 - \chi_{TR}^2)}{\chi_{TR}^2},$$

son équation réduite est

$$-\frac{\dfrac{\beta_L'^2}{D}}{\chi_{RS} + \sqrt{\chi_{RS}^2 + \chi_{TR}^2}} - \frac{\dfrac{\gamma_L'^2}{D}}{\chi_{RS} - \sqrt{\chi_{RS}^2 + \chi_{TR}^2}} = 1.$$

Le nombre des couples $\beta_L$, $\gamma_L$ ainsi déterminés est inférieur ou égal à quatre. Il est fréquent que la configuration de la molécule permette de réduire ce chiffre et même de choisir un couple, c'est le cas des acides adipique et succinique auxquels nous avons appliqué ce procédé. Mais, même dans le cas contraire, il est toujours possible d'arriver à la solution.

3° On détermine les cosinus directeurs $\alpha_M$, $\beta_M$, $\gamma_M$ pour chaque axe L ainsi fixé, en utilisant l'équation (13).

4° On compare $\gamma_M$ à la valeur $\gamma'_M$ obtenue en reportant dans l'équation (12) les valeurs de $\alpha_M$ et $\beta_M$.

5° On fait varier $\alpha_L$. Lorsque $\gamma_M = \gamma'_M$, pour une valeur unique de $\alpha_L$ et un seul couple $\beta_L$, $\gamma_L$ dont découle toute la solution du problème, les cosinus directeurs de l'axe M vérifient simultanément les équations (12) et (13).

On pourrait construire les courbes $\gamma_M = f(\alpha_L)$ et $\gamma'_M = g(\alpha_L)$ pour les séries de couples $\beta_L$, $\gamma_L$ et chercher la valeur de $\alpha_L$ qui correspond à l'intersection de deux d'entre elles. Il est plus commode de terminer le calcul en évaluant $\gamma_N$, puis $(K_L - K_N)$ et $(K_M - K_N)$ [équations (9) et (10)] pour en arriver à évaluer le second membre des équations (5) et (6) [ce procédé a l'avantage de permettre une vérification en s'assurant que les deux membres de l'une des équations (1), (2), (3), (4) sont bien identiques].

Les valeurs $\chi'_{ST}$ et $\chi'_{TR}$ ainsi trouvées sont comparées aux premiers membres $\chi_{ST}$ et $\chi_{TR}$, elles leur sont égales quand $\alpha_L$ atteint la valeur cherchée. Il suffit de construire l'une des courbes représentant la variation de $\chi'_{ST}$ ou $\chi'_{TR}$ en fonction de $\alpha_L$ et de noter la valeur de $\alpha_L$ pour laquelle cette ligne rencontre la parallèle à l'axe des abscisses menée par la valeur $\chi_{ST}$ ou $\chi_{TR}$. La détermination de $\alpha_L$ est plus facile si l'on construit les deux courbes.

(*) Séance du 25 mars 1963.

[1] J. DE VILLEPIN, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 901.

[2] Il est utile de remarquer que le numérateur de $K_M - K_N$ dans l'équation (10) est égal à $-B$.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Paramagnétisme théorique et expérimental des carbones prégraphitiques.* Note (*) de MM. **André Marchand** et **Pierre Delhaès**, présentée par M. Paul Pascal.

Le modèle de Slonczewski et Weiss modifié, que nous avons précédemment défini, permet de calculer théoriquement le paramagnétisme d'un carbone, sa variation thermique et son évolution au cours de la graphitation. La comparaison des formules théoriques et des résultats expérimentaux obtenus sur une série de cokes de brai fait apparaître un accord satisfaisant et permet d'évaluer les paramètres $\varepsilon_0$, $\Delta E$ et $\gamma_1$.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons présenté une modification du modèle de Slonczewski et Weiss. L'objet de la présente Note est de montrer que ce modèle permet d'interpréter le paramagnétisme de divers carbones prégraphitiques. Nous utiliserons ici les notations précédemment définies.

La susceptibilité paramagnétique $\chi_p$, par unité de volume, des porteurs de charges libres d'un solide peut être calculée au moyen de la formule ([2])

$$\chi_p = -\mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE, \tag{1}$$

où $\mu_B$ est le magnéton de Bohr, N (E) la densité des niveaux d'énergie électronique, et $f$ (E) la fonction de distribution de Fermi, faisant intervenir le potentiel chimique électronique $\zeta$

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E-\zeta}{kT}\right)\right]^{-1}.$$

1. Nous avons tout d'abord effectué le calcul de $\chi_p$ dans le cas où $\gamma_1$ (interaction entre plans voisins) est nul. On a vu ([1]) que ce modèle simplifié conduit à

$$N(E) = 53{,}4.10^{20}\,|E|\,\text{cm}^{-3}.\text{eV}^{-1} = A\,|E|.$$

Un tel modèle représente sans doute assez correctement les carbones turbostratiques [où $\gamma_1$ reste inférieur à 0,03 eV environ ([1]), ([3])], c'est-à-dire les pyrocarbones déposés et retraités à moins de 2 700°C ([4]) et les cokes graphitables traités à moins de 2 000° environ ([5]).

La détermination de $\zeta$ s'effectue comme d'habitude en écrivant que le nombre total d'électrons du solide est constant; on obtient l'équation

$$\delta \operatorname{Log}\left[\frac{1+e^{-\eta-\delta}}{1+e^{\eta-\delta}}\right] + \int_{\eta-\delta}^{-\eta-\delta} \operatorname{Log}(1+e^{x})\,dx = \frac{1}{2}(\eta_0^2 - \delta^2) \tag{2}$$

en posant

$$\zeta = \eta kT, \qquad \Delta E = 2\delta kT \qquad \text{et} \qquad \zeta_0 = \eta_0 kT = -\frac{\Delta E}{2} - \varepsilon_0.$$

L'équation (2) détermine $\zeta$ (ou $\eta$) en fonction de T, ce qui permet le calcul de $\chi_p$ à partir de (1). Il vient

$$(3)\qquad \chi_p = A\mu_B^2 kT\left[\delta\left(\frac{1}{1+e^{\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}}\right) + \mathrm{Log}\,(1+e^{\eta+\delta})\,(1+e^{\eta-\delta}) - \eta\right].$$

Si $T = 0$, $\zeta = \zeta_0$, et la valeur de $\chi_p$ est alors

$$(4)\qquad (\chi_p)_0 = -A\mu_B^2\zeta_0 = A\mu_B^2\left(\frac{\Delta E}{2} + \varepsilon_0\right).$$

Le calcul numérique de $\chi_p$ à toute température, à partir de (2) et (3), en posant *a priori* des valeurs de $\Delta E$ et $\varepsilon_0$, ne soulève pas de difficultés. La figure 1 réunit un certain nombre de courbes représentant la variation de $\chi_p/(\chi_p)_0$ en fonction de $T_0/T = \varepsilon_0/kT$ pour diverses valeurs du rapport $\Delta E/2\varepsilon_0$.

2. En fait, le cas $\Delta E/2\varepsilon_0 \leq 1$ correspond souvent à des carbones trop fortement graphités pour qu'on puisse négliger $\gamma_1$. Nous avons donc mené une seconde étude théorique de $\chi_p$ dans le cas où $\gamma_1$ cesse d'être négligeable $[2\gamma_1/\pi > (\Delta E/2) + \varepsilon_0]$. La densité des niveaux d'énergie du modèle correspondant [1] est alors assez bien représentée par

$$N(E) = A\,|E| \qquad \text{si}\quad |E| > \frac{2\gamma_1}{\pi},$$
$$N(E) = A\left(\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{|E|}{2}\right) \qquad \text{si}\quad \frac{\Delta E}{2} < |E| < \frac{2\gamma_1}{\pi}.$$

La détermination de $\zeta$ en fonction de T conduit à une équation analogue à (2), et le calcul de $\chi_p$ donne

$$(5)\qquad \frac{\chi_p}{A\mu_B^2 kT} = \left(\frac{\delta+\gamma}{2}\right)\left(\frac{1}{1+e^{\delta-\eta}} - \frac{1}{1+e^{-\delta-\eta}}\right)$$
$$+ \frac{1}{2}\mathrm{Log}(1+e^{\eta+\gamma})\,(1+e^{\eta-\gamma})\,(1+e^{\eta+\delta})\,(1+e^{\eta-\delta}) - \eta,$$

avec $\gamma = 2\gamma_1/\pi kT$ et, si $T = 0$,

$$(6)\qquad \chi_p = (\chi_p)_0 = A\mu_B^2\left(\frac{\gamma_1}{\pi} + \frac{\Delta E}{4} + \frac{\varepsilon_0}{2}\right).$$

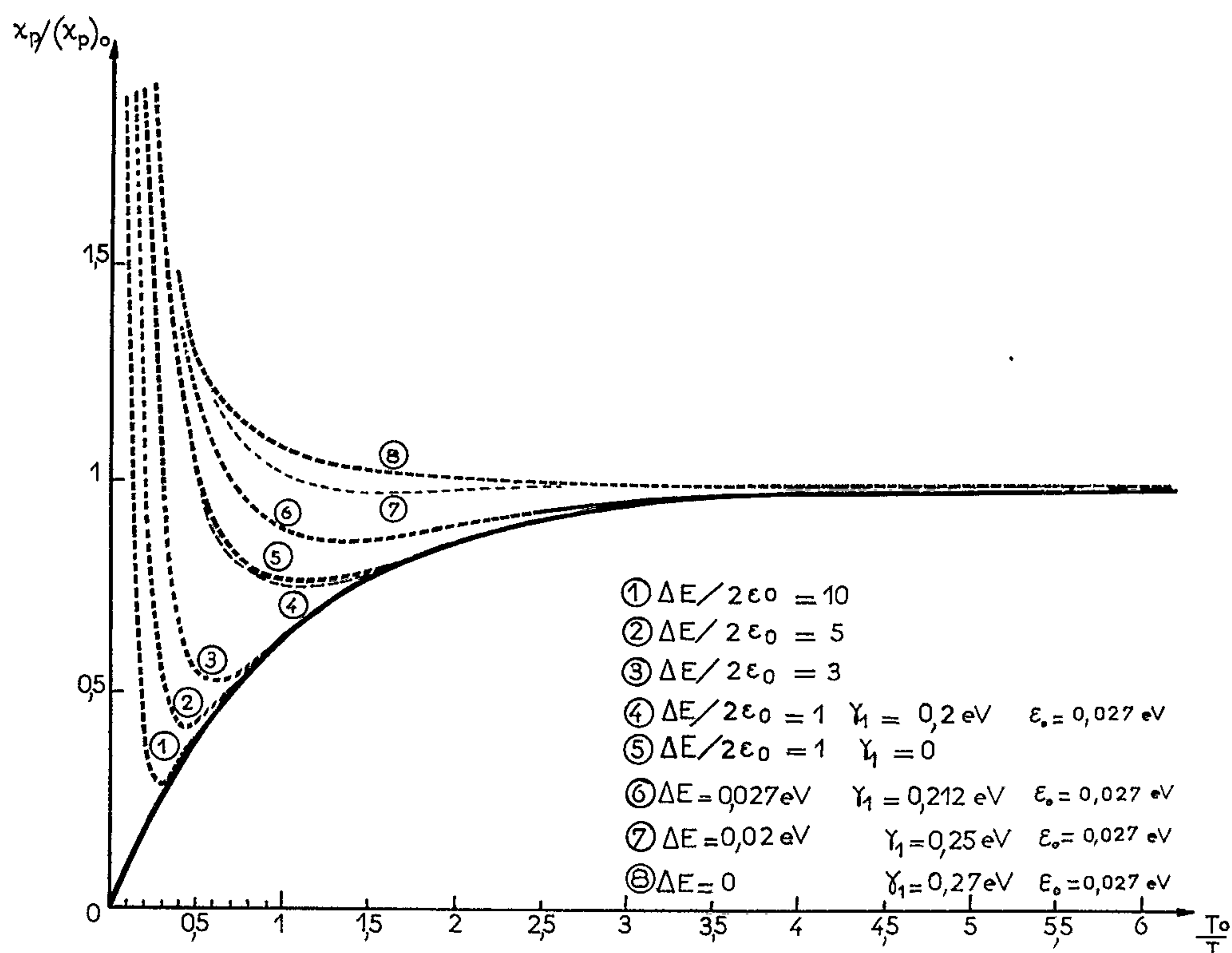
Nous avons porté sur la figure 1 quelques courbes représentant la variation de $\chi_p/(\chi_p)_0$ en fonction de $T_0/T$ pour des valeurs de $\Delta E/2\varepsilon_0$ comprises entre 0 et 1 et pour des valeurs de $\gamma_1$ comprises entre 0,15 et 0,27 eV : ce choix de valeurs est raisonnable quand il s'agit de carbones fortement graphités.

3. L'ensemble des courbes théoriques de la figure, et des formules (3), (4), (5) et (6) peut donc être considéré comme représentant (si le modèle que nous avons proposé est correct) la variation du paramagnétisme d'une famille de carbones prégraphitiques au cours de leur graphitation.

Afin de compléter les données expérimentales assez fragmentaires jusqu'à présent, dont on dispose dans ce domaine, nous avons effectué

l'étude, par résonance paramagnétique électronique (RPE), entre 80 et 700°K, du paramagnétisme d'une série de cokes de brai traités pendant 1 h 30 mn à des températures (HTT) variant de 1600 à 2 850°C. Les résultats sont tout à fait conformes à ce que laissent prévoir les équations (3), (4), (5) et (6). En effet :

1° $\Delta E$ et $\varepsilon_0$ décroissent, tandis que $\gamma_1$ croît, quand augmente le degré de graphitation du carbone. Les formules théoriques (4) et (6) indiquent donc, et les valeurs expérimentales réunies dans le tableau I confirment, que $(\chi_p)_0$ décroît d'abord rapidement, puis lentement, lorsque HTT croît.




2° La courbe théorique représentent la variation thermique de $\chi_p$ (*fig.* 1) présente un minimum d'autant plus accentué que le rapport $\Delta E/2\varepsilon_0$ est grand. Ce minimum est généralement situé à haute température, mais il a cependant été observé par Yokozawa ([6]). Ce dernier a aussi remarqué un déplacement du minimum vers les basses températures quand HTT augmente : déplacement tout à fait conforme à ce que laisse prévoir la figure 1, puisque la croissance de HTT s'accompagne (*cf.* tableau I) d'une diminution du rapport $\Delta E/2\varepsilon_0$.

3° La partie « basse température » des courbes $\chi_p = f(1/T)$ (à droite du minimum sur la figure 1) est celle que nous avons pu observer en pratique au cours de nos mesures. Nous avons constaté que $\chi_p$ (qui suit à peu près la loi de Curie quand HTT = 1 500°) commence, lorsque HTT

croît au-dessus de 1 500°, par obéir à une loi de variation thermique du type

(7) $$\chi_p = (\chi_p)_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)\right].$$

Or, la courbe correspondant à cette équation (7) a été représentée en trait plein sur la figure 1 : on voit que les courbes théoriques $\chi_p = f(1/T)$ sont pratiquement confondues avec elle dans tout le domaine des basses températures (à droite du minimum, *fig.* 1), c'est-à-dire plus précisément tant que $T < T_0$ (et même $T < 2\,T_0$ pour les grandes valeurs de $\Delta E/2\varepsilon_0$).

Lorsque HTT dépasse 2 000° la variation thermique observée de $\chi_p$ devient de moins en moins importante, au point que, pour HTT = 2 850°, le sens de variation s'inverse; on observe alors, comme pour le graphite ([7]), un paramagnétisme croissant avec la température. Cette évolution est parfaitement conforme à celle que laisse prévoir la figure 1 quand $\gamma_1$ cesse d'être négligeable, $\Delta E/2\varepsilon_0$ continuant à diminuer.

4° De manière générale, nous avons pu obtenir un accord satisfaisant, compte tenu de la précision des mesures par RPE, entre les équations théoriques et l'expérience, à la condition de prendre, pour les paramètres $\Delta E$, $\varepsilon_0$ et $\gamma_1$, les valeurs réunies dans le tableau I.

TABLEAU I.

| HTT (°C). | $10^8(\chi_p)_0$ (u. é. m. C. G. S.) (par g). | $\frac{\Delta E}{2}$ (eV). | $\varepsilon_0$ (eV). | $\gamma_1$ (eV). |
|---|---|---|---|---|
| 1 620 | 3,5 | 0,22 | 0,05 | 0 |
| 1 720 | 3,8 | 0,26 | 0,03 | 0 |
| 1 820 | 2,8 | 0,19 | 0,03 | 0 |
| 1 920 | 2,1 | 0,13 | 0,0275 | 0 |
| 1 980 | 1,8 | 0,11 | 0,027 | 0 |
| 2 230 | 1,6 | env. 0,09 | 0,027 | $<$0,19 |
| 2 350 | 1,3 | env. 0,05 | 0,027 | env. 0,19 |
| 2 850 | 1,15 | $\neq$ 0 | 0,027 | env. 0,23 |

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3070.
([2]) A. H. WILSON, *The Theory of Metals*, 1958, p. 151.
([3]) A. MARCHAND, *Carbon*, n° 1, 1963 (sous presse).
([4]) E. POQUET, L. ESPAGNO, R. GAY et H. GASPAROUX, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2594.
([5]) A. PACAULT, A. MARCHAND et coll., *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 892; M. MAZZA, *Thèse d'Ingénieur-docteur*, Bordeaux, 1963.
([6]) Y. YOKOZAWA, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 204.
([7]) L. S. SINGER et G. WAGONER, *Proc. 5e Conf. Carbone*, Penn State, 1961, vol. II, p. 65.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
*Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique de la polygonisation de cuivres de différentes puretés.* Note (*) de M. **Jacques le Héricy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une étude antérieure sur l'évolution des structures de faible écrouissage par traitement thermique à 650°C, nous avons observé, par micrographie, des sous-joints de polygonisation thermique sur des éprouvettes polycristallines de cuivre de haute pureté ou de divers cuivres de zone fondue [1]. Ces sous-joints étaient mis en évidence par attaque directe des dislocations sur des cristaux d'orientation simple à l'aide de réactifs appropriés. Nous avons fait, par ailleurs, des observations semblables sur des monocristaux de cuivre de haute pureté. Nous avons alors cherché à déterminer vers quelle température on peut noter la formation de ces sous-joints dans des échantillons faiblement déformés.

Un monocristal de cuivre de haute pureté à 5° de (111), obtenu par fusion et solidification lente sous vide dans une nacelle de graphite, a été allongé de 1 % par traction. L'attaque micrographique par le réactif au brome [2] permet de révéler une sous-structure de fusion et la distribution des dislocations. On note les alignements de dislocations correspondant au système de glissement mis en jeu, quelques plages de polygonisation méca-

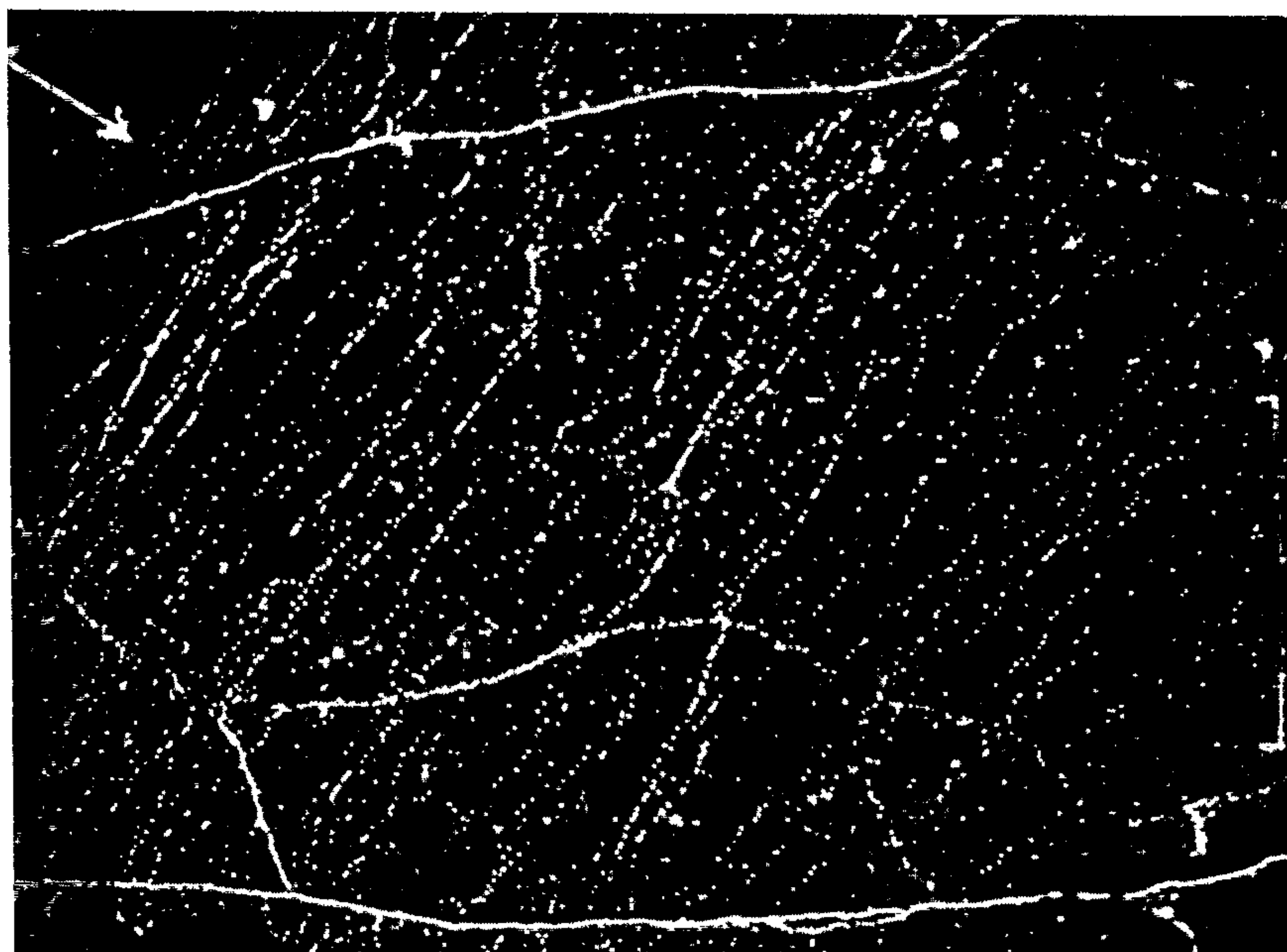


Fig. 1. — Monocristal de cuivre de haute pureté. Tractionné de 1 % puis recuit à 450, 500, 550, 600 et 650°C. Sous-structure de fusion et sous-joints de polygonisation. La flèche rappelle la direction de la trace du plan de glissement primaire (1/10 de millimètre sur le trait) [cristal voisin de (111) attaque par le réactif au brome].

nique, de nombreux rassemblements denses de dislocations dans des zones privilégiées, sensiblement normales à la trace du plan de glissement, ou une structure cellulaire grossière constituée de contours larges à forte densité de dislocations ([3]). Des recuits cumulatifs de 35 h environ, de 50 en 50°C, ont été appliqués au même échantillon. Après un premier recuit à 450°C, on note sur de très rares plages la disparition des amas de dislocations, qui font place à des dislocations apparemment dispersées ou rassemblées en sous-joints fragmentaires nets et continus. Les recuits supplémentaires à 500 et 550°C éliminent progressivement les zones larges

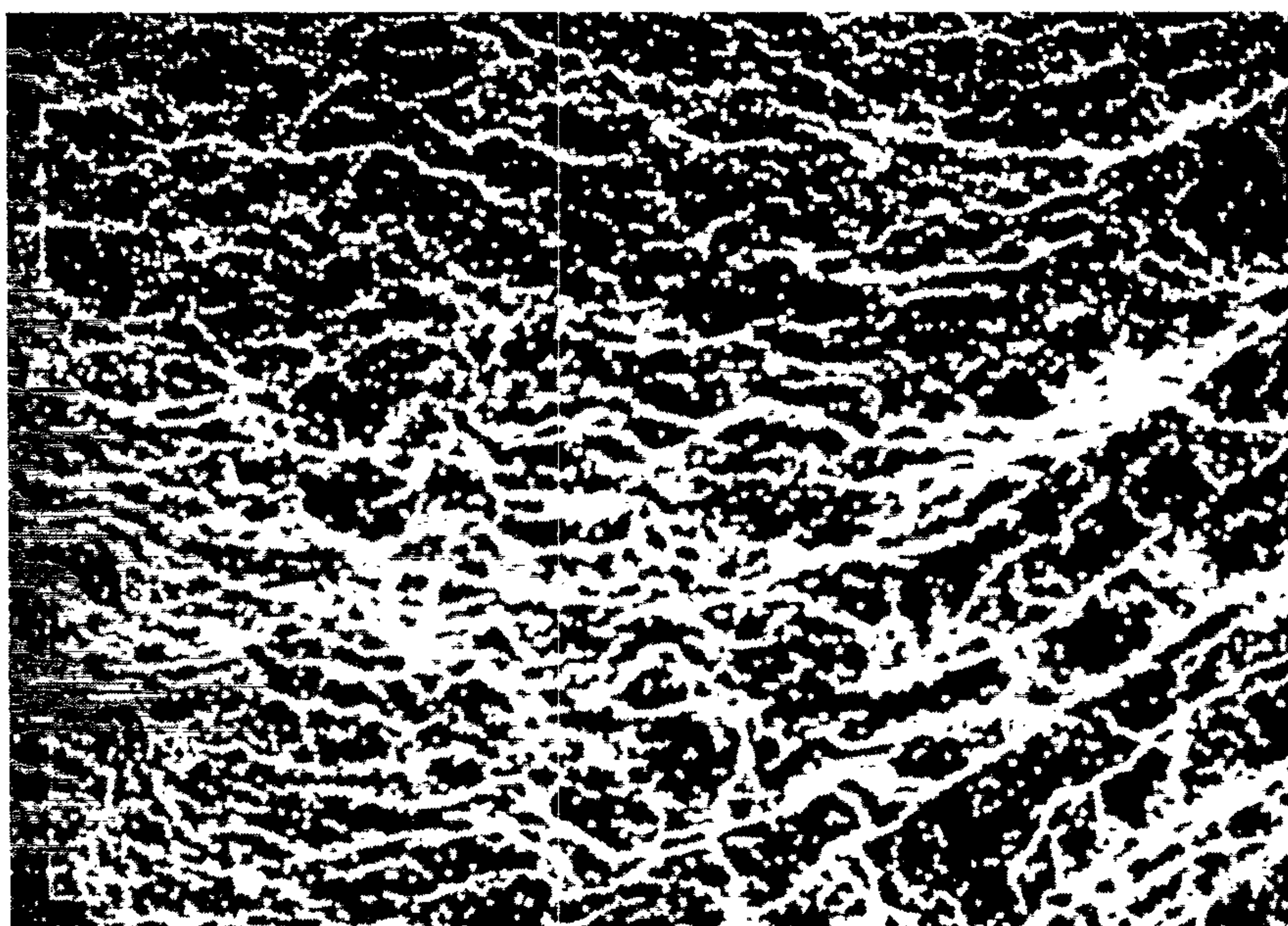


Fig. 2. — Éprouvette polycristalline de cuivre de zone fondue verticale ($ZFV_5$) tractionnée de 1 % et recuite à 500° puis à 550°. Aspects des sous-joints (1/10 de millimètre sur le trait) Cristal voisin de (111) attaqué pour le réactif au brome.

à grande densité de dislocations et permettent à celles-ci de s'édifier en sous-joints. Les plages de polygonisation mécanique (ou de glissement) présentent alors pour la plupart des sous-joints continus et ne gardent plus trace du plan de glissement. A 550°C, des régions de l'éprouvette, exemptes de bandes de pliage avant les recuits, présentent maintenant des sous-joints sinueux plus ou moins denses en dislocations dans une direction générale sensiblement normale à la trace du plan de glissement primaire. Les recuits ultérieurs à 600 et 650°C intensifient l'édification des sous-joints (*fig.* 1).

Des expériences identiques ont été menées sur des échantillons polycristallins de cuivre de haute pureté (99,999 %), de cuivre de zone fondue flottante, de cuivre OFHC purifié par zone fondue. On a observé l'évolution par recuit, des structures d'écrouissage données par un allongement de 1 %,

sur des grains d'orientation simple. L'attaque anodique dans une solution diluée d'hyposulfite de sodium et l'attaque au réactif acétique-nitrique ont été utilisées pour les grains voisins de (100) ([1]) et l'attaque par le réactif au brome pour les grains voisins de (111). Le premier recuit à 500°C nous a montré qu'on pouvait observer le début de la formation de sous-joints. L'évolution est très nette et générale après un recuit supplémentaire à 550°C (*fig.* 2 et 3) et se poursuit dans les recuits ultérieurs à 600 et 650°C.

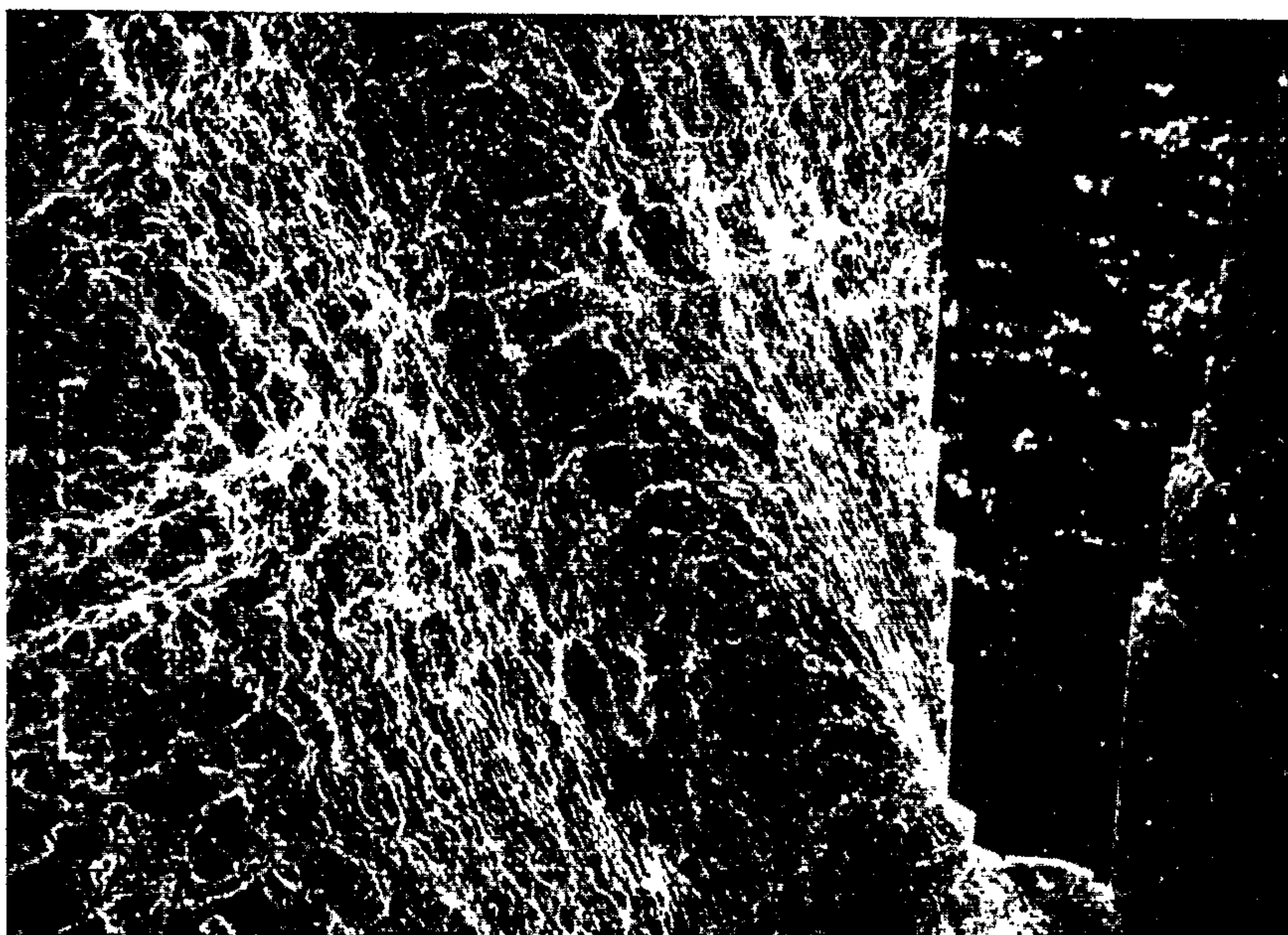


Fig. 3. — Éprouvette polycristalline de cuivre OFHC purifié par zone fondue ($ZF_3$). Allongement de 1 % par traction suivi de recuits à 500° puis à 550°C. Aspects des sous-joints (1/10 de millimètre sur le trait). Cristal voisin de (111) attaqué par le réactif au brome.

Pour les trois puretés de cuivre étudiées ci-dessus, le domaine de température, dans lequel se produit la formation des sous-joints, est pratiquement le même, les cuivres purifiés par « zone fondue » présentant cependant un état d'avancement plus net. L'influence de la pureté sur l'aptitude à la polygonisation se fait surtout sentir dans le cas du cuivre OFHC. En effet, sur des éprouvettes polycristallines de cuivre de cette qualité, tractionnées de 1 %, nous avons constaté la formation de sous-joints après des recuits à 650°C. Une structure polygonisée bien établie s'observe après des recuits à des températures de l'ordre de 800°C. On voit donc que la purification du cuivre OFHC par la méthode de la zone fondue fournit un cuivre qui polygonise aux températures inférieures indiquées plus haut.

*En conclusion*, nous montrons que la formation de sous-joints de polygonisation thermique dans des échantillons de cuivre faiblement écrouis peut commencer dès 500°C; à 550°C, celle-ci est assez générale et l'évo-

lution vers l'état polygonisé s'effectue dans un domaine de température de 550-650°C pour les cuivres les plus purs que nous avons étudiés. Un cuivre impur, tel que le cuivre OFHC, polygonise par contre à plus haute température; mais purifié par la méthode de la zone fondue, on obtient un cuivre qui polygonise dans le domaine de températures inférieures établi pour les cuivres purs. Ces résultats sont en accord avec les observations par microscopie électronique de la polygonisation du cuivre de haute pureté et du cuivre OFHC ([4]) et complètent nos études antérieures ([5]).

(*) Séance du 25 mars 1963.
([1]) J. LE HÉRICY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3418.
([2]) 1 $cm^3$ $Br_2$ + 30 $cm^3$ $CH_3COOH$ + 45 $cm^3$ HCl + 250 $cm^3$ $H_2O$ ([3]).
([3]) J. D. LIVINGSTON, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 229.
([4]) M^me^ F. BOURELIER et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3103.
([5]) J. LE HÉRICY, M^me^ F. BOURELIER et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1779.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C.N.R.S., Vitry-sur-Seine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Moments magnétiques des borures ferromagnétiques de cobalt* $Co_3B$, $Co_2B$ *et du borure de fer* Fe B. Note (*) de M. **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreux borures des métaux de transition de la série du fer sont ferromagnétiques. On s'est souvent contenté de déterminer le point de Curie sans accorder beaucoup d'attention à la valeur du moment magnétique à saturation.

Nous avons déterminé cette caractéristique en mesurant les aimantations par extraction axiale d'un échantillon placé dans l'entrefer d'un électro-aimant d'après le principe décrit par Pauthenet (1). Les déterminations se font jusque dans un champ voisin de 19 000 Oe; la saturation à une température déterminée est obtenue par la loi d'approche

$$\sigma_{H-T} = \sigma_{\infty,T}\left(1 - \frac{b}{H_i}\right).$$

L'extrapolation de $\sigma_{\infty,T}$ vers le zéro absolu suivant une loi en $T^2$ donne $\sigma_{\infty,0}$ la saturation absolue.

Le cobalt forme trois borures : $Co_3B$, $Co_2B$, Co B-$Co_3B$ est orthorhombique isomorphe de $Fe_3C$, $Ni_3B$, $Pd_3Si$, $Pd_3P$. Il est ferromagnétique; son point de Curie est à 474°C (2) et son moment rapporté à un atome de cobalt est de $1{,}11_6\,\mu_B$. $Co_2B$ est de structure quadratique, isomorphe de $Ni_2B$, $Fe_2B$, $Mn_2B$ : il est ferromagnétique et son point de Curie est bien situé à 156°C comme l'avait dit Binet de Jassonneix (3). Le moment rapporté à l'atome de cobalt est de $0{,}76_2\,\mu_B$. Contrairement aux résultats de Lundqvist et Meyers, publiés récemment [(4), (5)], CoB n'est pas ferromagnétique. Une étude thermomagnétique des solutions solides $Fe_{1-x}Co_xB$ a permis de constater la chute progressive du point de Curie en fonction du taux de substitution (6) : ce point de Curie tend vers 0°K quand $x$ tend vers 0,85.

Le fer forme deux borures $Fe_2B$ et FeB, tous deux ferromagnétiques. Le point de Curie de $Fe_2B$ est à 742°C : son moment magnétique a été déterminé par Weiss et Forrer (7). Nous avons établi (8) que FeB présente une modification de structure qui n'affecte pas le point de Curie : nous avons appelé α-FeB, la forme préparée à basse température qui se transforme irréversiblement par chauffage à haute température en FeB. Le moment magnétique accuse cette évolution en passant de $1{,}25_2\,\mu_B$ (α FeB) à $1{,}20_5\,\mu_B$ (Fe B) ces moments étant tous deux rapportés à un atome de fer. Cette diminution du moment peut s'expliquer par une contribution supplémentaire de la couche 3 *d* du fer lors du renforcement des liaisons fer-bore. Parmi ces composés $Co_3B$ présente l'intérêt d'être isomorphe de $Fe_3C$. Si l'on admet le caractère covalent des liaisons cobalt-bore comme le

laissent supposer les distances particulièrement courtes mesurées entre le métal et le métalloïde dans les composés de structure cémentite [$Ni_3B$[(6)(8)] $Co_3B$ (9); $Pd_3P$ (10); $Pd_3B$ (9); $Pd_3Si$ (9)], la connaissance des valeurs des moments atomiques permet d'atteindre la participation des électrons 3 *d* à la liaison entre atomes métalliques dans ces composés semi-métalliques.

Dans le borure $Co_3B$, par exemple, le bore échange trois liaisons de covalence avec les atomes de cobalt : comme le cobalt possède trois électrons célibataires 3 *d* et que le moment de $Co_3B$ est de $3{,}34_8/\mu_B$, la contribution de la couche 3 *d* à la liaison du type métallique est

$$3 \times 3 - 3 - 3{,}34_8 = 2{,}65_2 \text{ électrons pour } Co_3B,$$

soit en moyenne 0,88 électron par atome de cobalt, ce qui est notablement inférieur à la contribution dans le cobalt métallique (1,268).

Un raisonnement analogue appliqué à la cémentite $Fe_3C$ puis au carbure de Hägg ($Fe_5C_2$) (11) dont les moments sont respectivement de 1,85 et 1,69 $\mu_B$ par atome de fer, conduit à une contribution électronique 3 *d* à la liaison métallique de 0,82 et 0,71 électron par atome.

La diminution de la contribution de la couche 3 *d* à la liaison métallique serait susceptible d'expliquer la diminution de stabilité que présentent dans l'ordre $Co_3B$, $Fe_3C$ et $Fe_5C_2$. Cette explication demande à être généralisée aux composés paramagnétiques tels que $Ni_3B$, $Pd_3B$, etc.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) R. Pauthenet, *Thèse*, Grenoble, 1951.

(2) R. Fruchart et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 422.

(3) Binet du Jassonneix, 8e *Congrès international de Chimie appliquée*, II, p. 169.

(4) N. Lundqvist et H. P. Myers, *Ark. Fys.* (Suède), 20-30, 1961.

(5) N. Lundqvist, H. P. Myers et R. Westin, *Phil. Mag.*, 17, no 79, 1962, p. 1187.

(6) R. Fruchart, *Thèse*, Lille, 1958; *Ann. Chim.*, (13), 4, 1959, p. 1247.

(7) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, 12, 1929, p. 279.

(8) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 168.

(9) B. Aronsson et S. Rundqvist, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 887.

(10) Mme E. Fruchart, R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3263.

(11) J.-P. Sénateur et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1615.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermodynamique de la phase non stœchiométrique* $Ni_{3\pm x}S_2$. Note (*) de MM. **Gérard Liné** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les valeurs de ΔG, ΔH, ΔS pour les équilibres de $Ni_{3\pm x}S_2$ avec Ni et NiS sont établies par la mesure de $pH_2S/pH_2$; les tensions de dissociations en sont déduites. L'énergie de formation d'une lacune de nickel à l'intérieur de la phase non stœchiométrique est calculée.

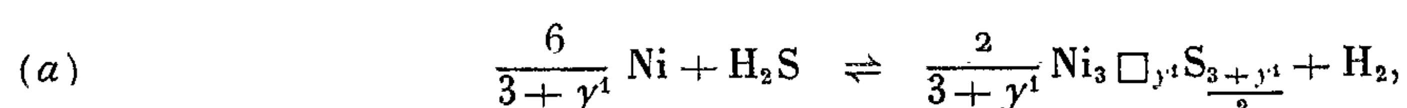
Des équilibres réversibles ont été réalisés entre des sulfures de nickel de composition variées et des mélanges d'hydrogène et de sulfure d'hydrogène. Il est ainsi possible d'atteindre les données thermodynamiques par la mesure des rapports de pressions $pH_2S/pH_2$ et d'en déduire les valeurs des pressions de soufre en équilibre avec les sulfures.

L'appareil et le processus expérimental utilisés sont semblables à ceux décrits par l'un de nous [1]. Une quantité connue d'hydrogène est introduite dans l'appareil où l'échantillon est porté à la température désirée. Une pompe à circulation assure la rotation des gaz qui permet d'établir l'équilibre et de lutter contre la ségrégation thermique des gaz. En effet, le rapport élevé des poids moléculaires et le gradient de température dans l'appareil de la température ordinaire jusqu'à 700°C provoquent une forte augmentation de la proportion de $H_2S$ dans les volumes froids de l'appareil [2]. Nos mesures sont effectuées simultanément de deux façons : par dosage en un point froid de l'appareil et par mesure de la perte de soufre de l'échantillon. Nous constatons ainsi que la ségrégation n'est pas totalement annihilée, mais nous pouvons en corriger les effets sur nos mesures.

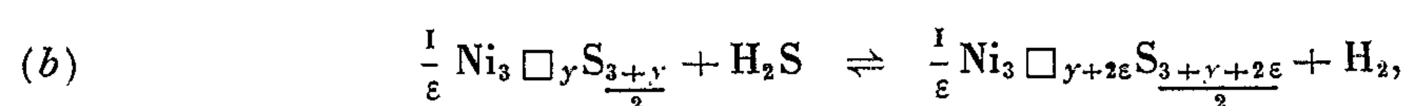
Nous avons étudié, en particulier, les équilibres qui intéressent la phase non stœchiométrique de haute température $Ni_{3\pm x}S_2$. Nous avons vu [3] que la variation de composition de cette phase résultait de la variation du nombre des lacunes métalliques. Dans les équilibres réalisés, la quantité de nickel reste constante, aussi prendrons-nous comme variable le nombre de lacunes du métal. Nous écrirons $Ni_3\square_y S_{(3+y)/2}$, $y$ variant entre $y_1$ et $y_2$, pour une température donnée. Quand la largeur de la phase est maximale, à 640°C, on aura

$$y_1 = 0,31 \quad \text{et} \quad y_2 = 1,72.$$

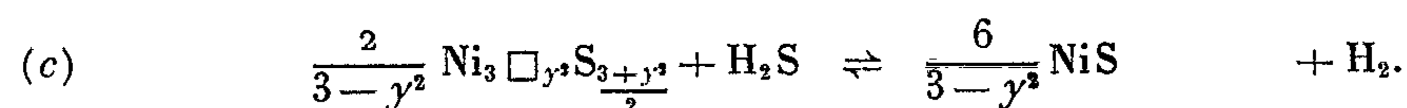
Soient les équilibres



$$(a) \qquad \frac{6}{3+y^1}\,Ni + H_2S \rightleftharpoons \frac{2}{3+y^1}\,Ni_3\square_{y^1}S_{\frac{3+y^1}{2}} + H_2,$$

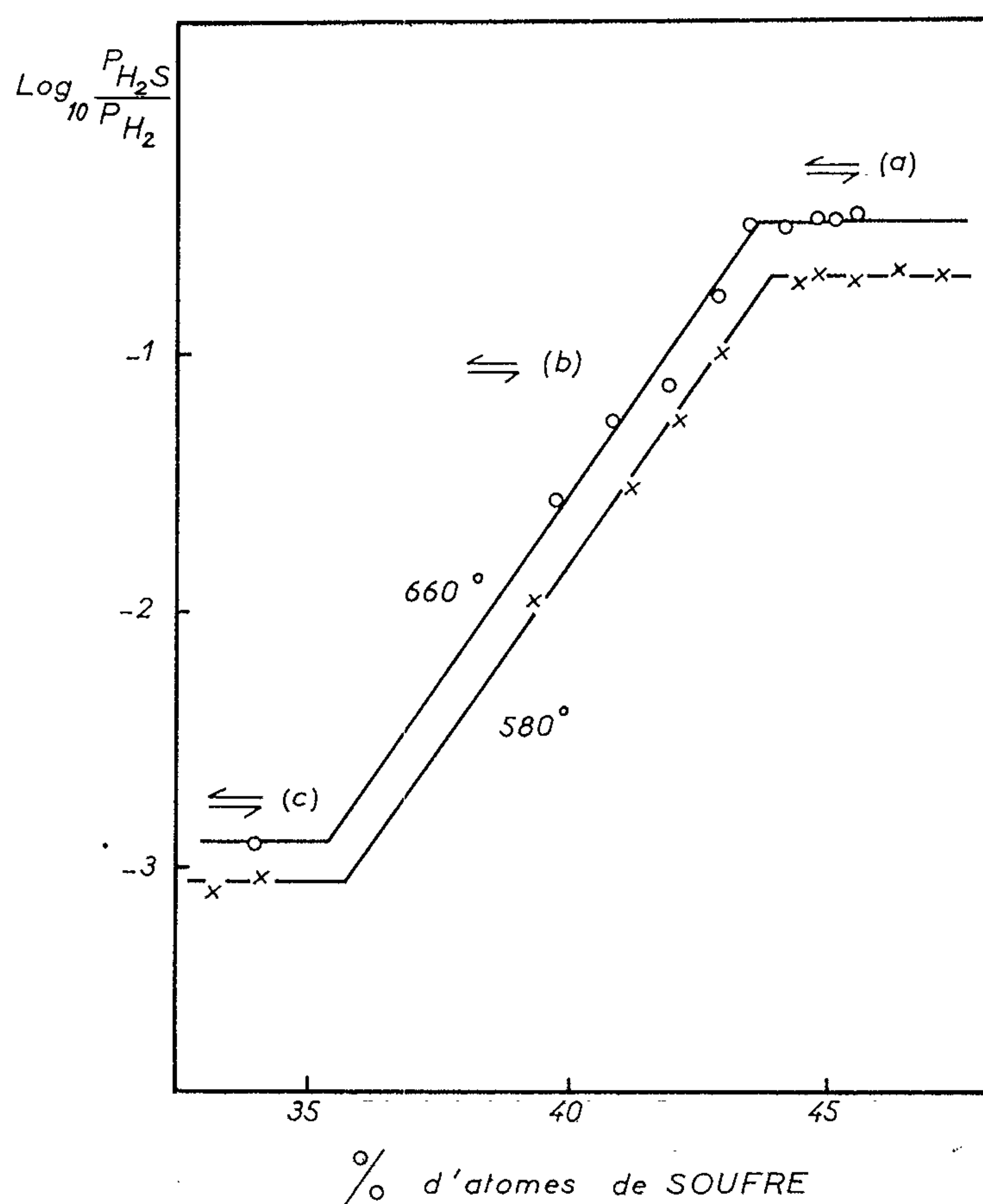


$$(b) \qquad \frac{1}{\varepsilon}\,Ni_3\square_y S_{\frac{3+y}{2}} + H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{\varepsilon}\,Ni_3\square_{y+2\varepsilon}S_{\frac{3+y+2\varepsilon}{2}} + H_2,$$



$$(c) \qquad \frac{2}{3-y^2}\,Ni_3\square_{y^2}S_{\frac{3+y^2}{2}} + H_2S \rightleftharpoons \frac{6}{3-y^2}\,NiS + H_2.$$

Ces équilibres sont de deux sortes. Les équilibres ayant trois constituants indépendants, (*a*) et (*c*) seront entièrement déterminés à une température donnée. L'équilibre que nous pouvons réaliser entre $Ni_3\square_{y'}S_{(3+y')/2}$ et un certain rapport $pH_2S/pH_2$, ne compte que deux constituants indépendants et variera avec la composition du sulfure. Nous aurons ainsi, à l'intérieur de la phase non stœchiométrique, une suite d'équilibres (*b*) entre $Ni_3\square_{y'}S_{(3+y')/2}$ et $Ni_3\square_{y'+2\varepsilon}S_{(3+y'+2\varepsilon)/2}$ de compositions infiniment proches.




Les résultats obtenus pour les températures 580 et 660°C, apparaissent sur les deux courbes isothermes de la figure où $\log_{10} pH_2S/pH_2$ est représenté en fonction de la proportion des atomes de soufre de la phase solide.

Pour chaque équilibre réalisé, nous pouvons connaître la variation d'énergie libre $\Delta G$ correspondante, puisque

$$\Delta G = -RT\,\mathrm{Log}_e \frac{pH_2}{pH_2S} = RT\,\mathrm{Log}_e \frac{pH_2S}{pH_2}.$$

Pour les équilibres (*a*) et (*c*), nous obtenons

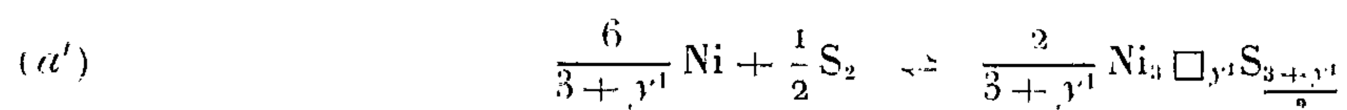
$$\Delta G(a)_{580^\circ} = -12\,050\ \text{cal}, \qquad \Delta G(a)_{660^\circ} = -12\,450\ \text{cal},$$
$$\Delta G(c)_{580^\circ} = -2\,770\ \text{»}, \qquad \Delta G(c)_{660^\circ} = -2\,080\ \text{»}.$$

Nous pouvons en déduire les variations d'enthalpie et d'entropie, considérées comme constantes dans l'intervalle de température considéré; la précision souffrant de la proximité des températures entre lesquelles l'équation de Van't Hoff est intégrée,

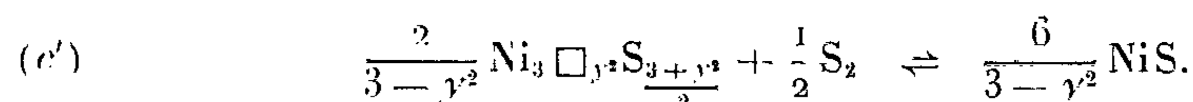
$$\mathrm{Log}_e \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Nous obtenons les variations d'enthalpie : $\Delta H = -7\,500$ cal, pour (*a*) et $\Delta H = -10\,050$ cal pour (*c*), puis par $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$, les variations d'entropie : $\Delta S = -5{,}3$ pour (*a*) et $\Delta S = -8{,}6$ pour (*c*).

Les pressions de soufre en équilibre avec NiS et avec $Ni_3\square_{y^1}S_{(3+y^1)/2}$ nous seront connues grâce aux équilibres :



$$(a') \qquad \frac{6}{3+y^1} Ni + \frac{1}{2} S_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3+y^1} Ni_3\square_{y^1}S_{\frac{3+y^1}{2}}$$



$$(c') \qquad \frac{2}{3-y^2} Ni_3\square_{y^2}S_{\frac{3+y^2}{2}} + \frac{1}{2} S_2 \rightleftharpoons \frac{6}{3-y^2} NiS.$$

Ces équations peuvent être obtenues par addition à (*a*) et (*c*), de



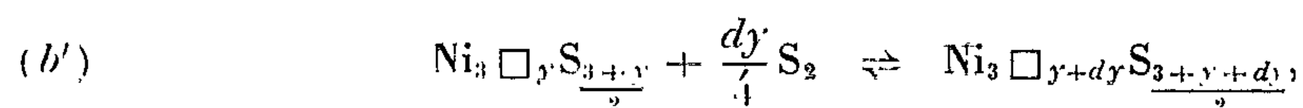
$$(d) \qquad H_2 + \frac{1}{2} S_2 \rightleftharpoons H_2S$$

dont nous connaissons la variation d'énergie libre :

$$\Delta G(d) = -21\,580 + 11{,}805\,T \qquad [\text{Richardson } (^1)].$$

Nous avons donc $RT\ \mathrm{Log}_e \sqrt{pS_2} = \Delta G(a') = \Delta G(a) + \Delta G(d)$. Ce qui donne pour NiS, $\log_{10} pS_2 = -7{,}32$ à 580° et $-5{,}94$ à 660°; et pour $Ni_3\square_{y^1}S_{(3+y^1)/2}$, $\log_{10} pS_2 = -12{,}05$ à 580° et $-10{,}80$ à 660°.

Si nous considérons un accroissement $dy$ du nombre de lacunes du métal dans la phase non stœchiométrique, les équations (*b*) et (*d*) donnent



$$(b') \qquad Ni_3\square_y S_{\frac{3+y}{2}} + \frac{dy}{4} S_2 \rightleftharpoons Ni_3\square_{y+dy}S_{\frac{3+y+dy}{2}},$$

la variation d'énergie libre correspondante étant $(dy/2)\,\Delta G(b')$ avec

$$\Delta G(b') = \Delta G(b) + \Delta G(d).$$

Puisque $\Delta G(b)$ varie avec la composition du sulfure, à une température donnée, on a également $\Delta G(b') = f(y)$. Pour réaliser le passage du sulfure limite le plus riche en nickel, au sulfure le plus pauvre, la variation d'énergie libre est donc $\int_{y^1}^{y^2} [\Delta G(b')/2]\, dy$. Or pour les deux isothermes étudiés nous observons que $\Delta G(b)$ varie d'une manière sensiblement linéaire. Nous pouvons utiliser cette approximation pour obtenir une valeur de l'énergie libre nécessaire à la formation d'une lacune.

Par exemple, à 580°, on a $\Delta G(b)_{580°} = 7\,800\,y - 16\,100$, ce qui donne $\Delta G(b')_{580°} = 7\,800\,y - 27\,600$. Il faut

$$\int_{0,38}^{1,72} \frac{7\,800\,y - 27\,600}{2}\,dy$$

soit — 13 025 cal, pour la formation de $1,34 . 6,023 . 10^{23}$ lacunes, c'est-à-dire 0,42 eV pour une lacune de nickel. Le même calcul pour 660° conduit à une énergie de 0,40 eV.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) M. LAFFITTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1223.
(2) T. ROSENQVIST, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.
(3) G. LINÉ et M. HUBER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3118.
(4) F. D. RICHARDSON et J. H. E. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 1952, p. 165.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les conditions de formation des germanates de calcium par voie sèche.* Note (*) de MM. **Claude Decroly** et **Mehdi Ghodsi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est bien connu que l'oxyde germanique est susceptible de s'associer à d'autres oxydes, pour former des germanates analogues aux silicates. Dans le cas particulier de l'association entre l'oxyde germanique et l'oxyde de calcium, très peu d'études ont été faites en vue d'établir les conditions de formation des combinaisons entre ces deux oxydes, notamment en ce qui concerne les réactions par voie sèche.

En effet, seuls Struntz et Jacob [1] ont abordé le problème. Ces auteurs ont préparé de l'orthogermanate de calcium, en chauffant un mélange d'oxyde germanique et d'oxyde de calcium à des températures comprises entre 1050 et 1350°C, sans préciser quelle était la cinétique de la réaction.

Par une autre méthode, Evdokimov [2] a pu préparer au moins trois germanates : $Ca_2GeO_4$, $CaGeO_3$, $CaGe_2O_5$, en faisant réagir des vapeurs de tétrachlorure de germanium avec l'oxyde de calcium à des températures comprises entre 400 et 700°C. Dans ces conditions, les réactions sont très lentes et il faut plusieurs jours pour les mener à bonne fin.

Nous avons repris l'étude de la réaction directe entre l'oxyde de calcium et l'oxyde germanique, en utilisant l'analyse thermique différentielle et l'examen radiocristallographique semi-quantitatif.

Dans ce but, nous avons préparé les trois mélanges suivants : $GeO_2$-CaO, $GeO_2$-2CaO, $GeO_2$-3CaO, en utilisant des produits très purs.

L'analyse thermique différentielle du mélange $GeO_2$-2CaO fait apparaître un phénomène exothermique très net au voisinage de 760°C.

D'autre part, l'examen par rayons X des échantillons du même mélange, pastillés sous 1100 kg/cm$^2$ et chauffés pendant 3 h à des températures comprises entre 500 et 1050°C, révèle l'existence de raies différentes de celles des constituants de départ dès 600°C.

L'analyse radiocristallographique semi-quantitative, basée sur la disparition progressive des produits de départ, ainsi que sur l'augmentation de la surface de la raie la plus intense du germanate supposé formé ($d = 3,07$ Å), nous a permis de constater que même en chauffant 3 h à 1050°C, la réaction entre les deux oxydes n'est pas complète.

Vu la composition du mélange, on pourrait croire, à première vue, que c'est l'orthogermanate de calcium qu'on forme; au contraire, l'examen radiocristallographique met en évidence la disparition plus rapide de l'oxyde germanique par rapport à l'oxyde de calcium, ce qui semble indiquer qu'on est en présence d'un germanate plus pauvre en calcium que l'orthogermanate.

En vue d'obtenir une réaction plus complète entre les deux oxydes, on a procédé de deux façons différentes à savoir, :

1° chauffage prolongé des échantillons à des températures toujours inférieures au point de fusion de l'oxyde germanique, soit 1083°C;

2° chauffage au-dessus du point de fusion de l'oxyde germanique, de telle sorte que l'oxyde de calcium solide soit en présence d'une phase liquide.

Dans le premier cas, on constate que la disparition complète de toutes les raies de l'oxyde germanique ne se produit qu'après un chauffage de 15 h à 900°C, 96 h à 1000°C et 36 h à 1050°C.

Rappelons que, dans ces conditions, il reste encore une partie de l'oxyde de calcium qui n'a pas réagi.

Par contre, dans le second cas, il semble qu'après un chauffage de 20 h à 1200°C, la réaction de formation du métagermanate soit terminée et que l'orthogermanate commence à se produire aux dépens du métagermanate.

Un chauffage à 1200°C, pendant 7 h, d'un mélange correspondant à la formule $GeO_2$-CaO nous a permis de constater qu'il se formait uniquement du métagermanate de calcium.

Un chauffage identique d'un mélange de composition $GeO_2$-3CaO a mis en évidence la formation des germanates de calcium méta et ortho, avec un excès de chaux n'ayant pas réagi.

Ajoutons que, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas observé la formation d'un germanate plus riche en chaux que l'orthogermanate de calcium.

*En conclusion*, nous avons observé que, dans nos conditions expérimentales, on peut former deux germanates : le métagermanate de calcium ($CaGeO_3$) et l'orthogermanate de calcium ($Ca_2GeO_4$), dont nous présentons ci-après les principales caractéristiques radiocristallographiques.

*Métagermanate de calcium.* — Raies décelables : 16.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{I}{I_1}$ ........ | 100 | 45 | 33 | 32 | 25 | 16 | 13 | 11 | 9 | 9 |
| $d$(Å)..... | 3,07 | 1,95 | 2,98 | 2,62 | 2,55 | 4,75 | 3,19 | 3,62 | 2,045 | 1,89 |

*Orthogermanate de calcium.* — Raies décelables : 15.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{I}{I_1}$ ....... | 100 | 80 | 56 | 35 | 26,5 | 15 | 11 | 10,5 |
| $d$(Å)..... | 2,76 | 2,795 | 4,32 | 1,658 | 1,827 | 4,13 | 5,65 | 1,454 |

Anticathode de cuivre-$K_\alpha$, filtre de nickel ($\lambda = 1{,}5405$ Å).

Il nous semble toutefois que la formation du métagermanate, d'une couleur rose, précède toujours celle de l'orthogermanate blanc; ce qui permettrait de supposer que le mécanisme de la réaction entre l'oxyde germanique et l'oxyde de calcium est lié à la diffusion de ce dernier dans l'oxyde de germanium.

Nous avons également effectué une étude systématique du mélange $GeO_2$-$2MgO$, à partir duquel nous avons pu former de l'orthogermanate de magnésium pur.

Le diagramme de rayons X de ce composé n'ayant pas encore été établi, à notre connaissance, nous donnons ci-après l'intensité et l'équidistance de ses principales raies :

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{I}{I_1}$ ....... | 100 | 90,5 | 89 | 40 | 36,5 | 34 | 32 | 31 | 29 | 27,7 |
| $d$(Å)... | 3,94 | 2,56 | 2,50 | 1,495 | 2,82 | 1,39 | 3,02 | 2,37 | 4,436 | 2,25 |

Enfin, dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'avons pas constaté la formation de composés définis entre l'oxyde de germanium d'une part, l'alumine, l'oxyde ferrique et le protoxyde de fer d'autre part.

Cependant, il est à signaler que ce dernier peut réagir comme réducteur sur l'oxyde de germanium.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) A. STRUNTZ et P. JACOB, *Neues Jahrbuch Minerale Monatshefte*, 1960, p. 78.

(2) V. I. EVDOKIMOV, *Zhur. Neorg. Khim.*, 3, 1958, p. 1232.

(*Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences appliquées, Laboratoire de Métallurgie et d'Electrochimie.*)

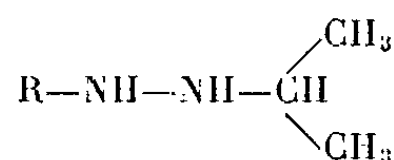
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les inhibiteurs de la monoaminooxydase. Hydrazines substituées.* Note (*) de M. **Étienne Szarvasi**, M^lle **Liliane Neuvy** et M. **Louis Fontaine** [1], présentée par M. Marcel Delépine.

Synthèse et étude de l'activité inhibitrice de la monoaminooxydase de nouvelles hydrazines diversement substituées sur l'azote-1 et portant un groupe isopropyle sur l'azote-2.

Depuis les travaux de Zeller [2] on connaît le rôle fondamental que joue la monoaminooxydase dans les processus biologiques de dégradation des catécholamines et de la sérotonine. Un faible taux cérébral, en ces amines, entraîne des troubles psychiques graves.

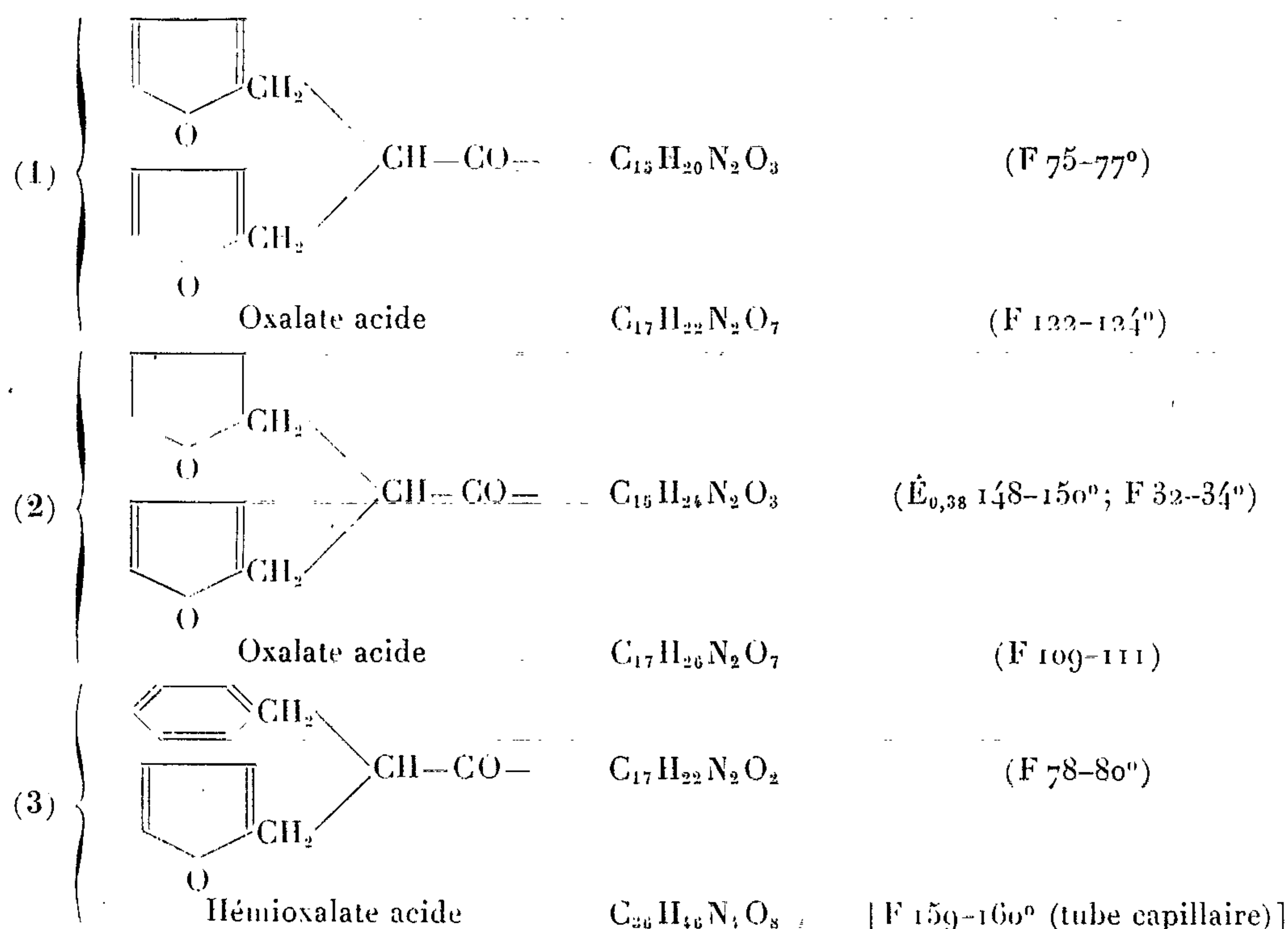
Un certain nombre d'inhibiteurs de la monoaminooxydase sont déjà utilisés dans le traitement des affections mentales. Il s'agit d'hydrazines diversement substituées sur l'azote-1 et portant, en général, un groupe isopropyl sur l'azote-2.

A partir des acides substitués précédemment décrits [3] nous avons préparé et éprouvé un certain nombre d'hydrazines répondant à la formule générale ci-dessous :

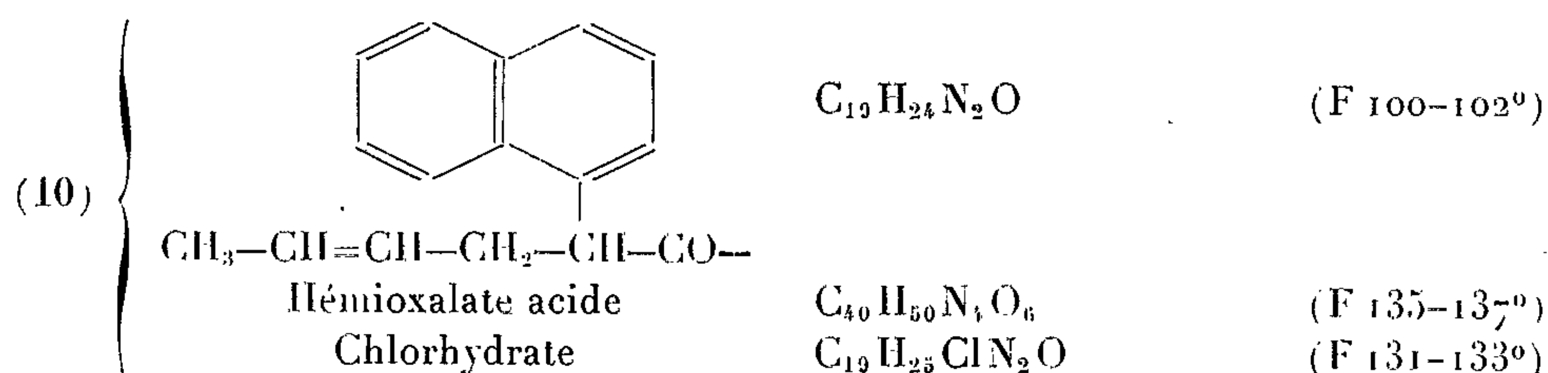



où

R =



| | | | |
|---|---|---|---|
| (4) | $(CH_2)_3$—CH—CO— (O; CH₂ branch) | $C_{19}H_{30}N_2O_2$ | (F 97-98°) |
| | Oxalate acide | $C_{21}H_{32}N_2O_6$ | (F 119-120°) |
| (5) | $CH_2$ / $CH_2$ \> CH—CO— (O) | $C_{21}H_{24}N_2O_2$ | (F 108-110°) |
| | Oxalate acide | $C_{23}H_{26}N_2O_6$ | (F 140-142°) |
| (6) | —$CH_2$—CH—CO— (O) | $C_{20}H_{22}N_2O_2$ | (F 120-122°) |
| | Chlorhydrate | $C_{20}H_{23}ClN_2O_2$ | (F 135-136°) |
| (7) | $CH_2$ / $CH_2$ \> CH—CO— (O) | $C_{21}H_{28}N_2O_2$ | ($É_{0,35}$ 193°) |
| | Oxalate acide | $C_{23}H_{30}N_2O_6$ | [F 135-136° (tube capillaire)] |
| (8) | —$CH_2$—CH—CO— (O) | $C_{20}H_{26}N_2O_2$ | ($É_{0,5}$ 200°; F 36-38°) |
| | Chlorhydrate | $C_{20}H_{27}ClN_2O_2$ | [F 198-199° (tube capillaire)] |
| (9) | $CH_2$=CH—$CH_2$—CH—CO— | $C_{18}H_{22}N_2O$ | (F 92-94°) |
| | Chlorhydrate | $C_{18}H_{23}N_2OCl$ | [F 207-209° tube capillaire, légèrement hygroscopique)] |

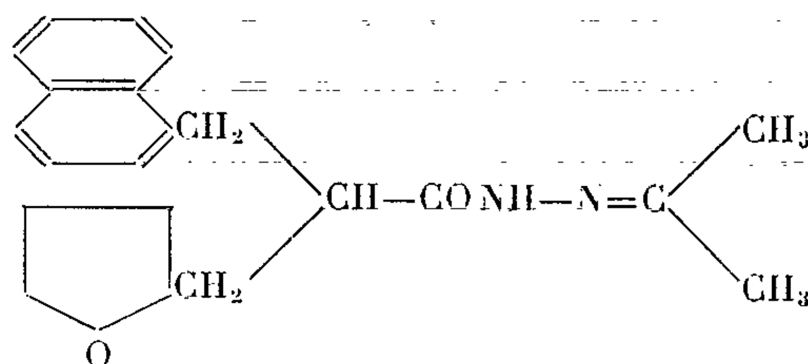
(10) 

| | | |
|---|---|---|
| | $C_{19}H_{24}N_2O$ | (F 100-102°) |
| Hémioxalate acide | $C_{40}H_{50}N_4O_6$ | (F 135-137°) |
| Chlorhydrate | $C_{19}H_{25}ClN_2O$ | (F 131-133°) |

L'activité de ces produits est déterminée par mesure de la disparition de la sérotonine en 30 mn, dans des broyats de cerveau de rat. L'iso-nicotinoyl-1 isopropyl-2 hydrazine sert de produit témoin.

Dans ce test, les produits : 1, 3, 4, 9 et 10 manifestent une activité de 1 à 30 fois plus élevée que celle du témoin. Par contre, dans l'animal intact, l'activité de ces substances est très faible, sinon nulle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ([4]). — [β-(*naphtyl*-1) β'-*tétrahydrofuryl isobutyryl*]-1 [*isopropyl*]-2 *hydrazine* (n° 7). — On hydrogène dans un autoclave de 500 ml :




67,5 g (mol/5,05) [β-(naphtyl-1) β'-tétrahydrofuryl isobutyryl]-1 [isopropylidène]-2 hydrazine dans 268 ml d'alcool, en présence de 10 g de nickel de Raney. Température : 90-95°. Chute de pression : calculé, 28,7 kg; réelle, 30 kg.

Le catalyseur est éliminé par filtration et le solvant par évaporation sous vide.

50 g de liquide visqueux : $É_{0,5}$ 201-204°; Rdt 74 % (Rdt th. 67,5 g).

A la deuxième distillation, $É_{0,35}$ 193°.

*N. B.* — Sauf indication contraire, les points de fusion sont déterminés au microscope à platine chauffante.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Claude Letourneur.

(2) ZELLER et coll., *Experientia*, 8, 1952, p. 349.

(3) SZARVASI et NEUVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1343.

(4) Avec Michel Bayssat.

(*Laboratoire Lipha*, 115, *avenue Lacassagne, Lyon*, 3e.)

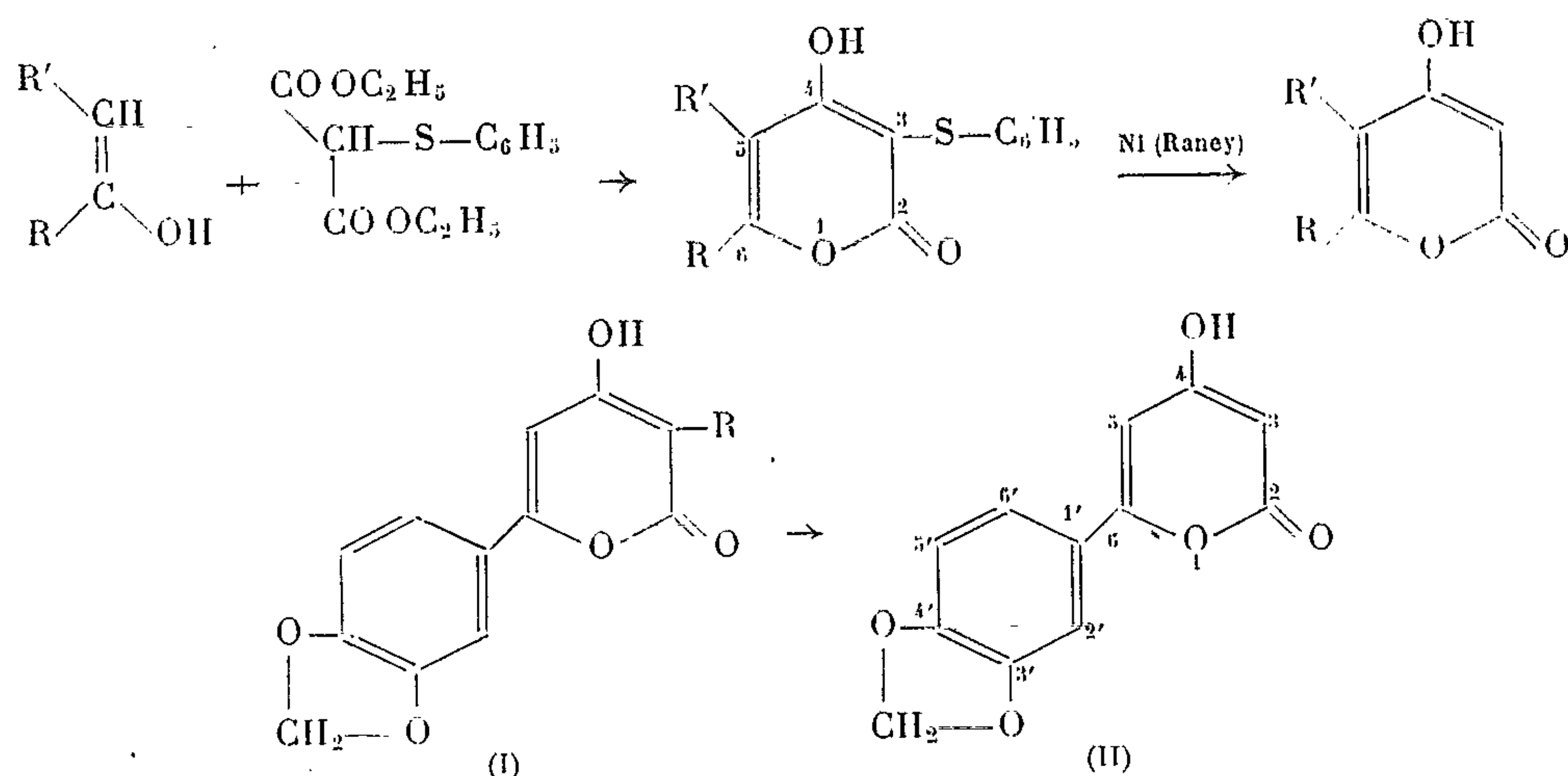
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse d'hydroxy-4 α pyrones non substituées en position* 3. — Note (*) de MM. ANTOINE LEFEUVRE et CHARLES MENTZER, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique du phényl-thio-malonate d'éthyle avec certaines cétones aboutit à des phényl-thio-3 hydroxy-4 α pyrones diversement substituées en 5 et 6. Plusieurs parmi les composés obtenus peuvent aboutir à des dés-thio dérivés sous l'effet du nickel de Raney. Il en résulte une nouvelle voie permettant d'accéder aisément à quelques substances naturelles rares, par exemple à la méthoxy-4 paracotoïne qui est un constituant α pyronique du bois de rose (*Aniba Duckei* Kostermans).

Dans une Note précédente (1), nous avons montré comment il est possible de préparer des hydroxy-4 coumarines par condensation thermique du phényl-thio-malonate d'éthyle avec certains phénols. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le groupement thio-phényle situé en position 3 dans les composés ainsi synthétisés peut être scindé très aisément au moyen de nickel de Raney, ce qui permet d'accéder à des hydroxy-4 coumarines non substituées en 3. Partant de ces données, nous avons pensé qu'en remplaçant dans cette réaction les phénols par des cétones énolisables, il devait être possible de préparer des hydroxy-4 α pyrones conformément aux réactions formulées dans le tableau I. L'extension de la condensation phénomalonique à la synthèse d'hydroxy-4 α pyrones avait été préconisée pour la première fois par Ziegler et Junek (2), qui ont ainsi obtenu des alcoyl, des aryl et des aralcoyl-3 α pyrones. Parmi ces dérivés, quelques-uns peuvent subir une scission de la liaison carbone-carbone au niveau de la position 3. C'est le cas en particulier de certaines benzyl-3 hydroxy-4 α pyrones dont la débenzylation est réalisable sous l'effet du chlorure d'aluminium à chaud. Mais une telle débenzylation n'est pas applicable à la synthèse de pyrones portant en position 6 un noyau aromatique instable vis-à-vis des réactifs acides. L'hydroxy-4 paracotoïne (II) par exemple n'a pas pu être obtenue par Ziegler et Junek (2) en raison de la fragilité qu'apporte à cette substance le groupement dioxyméthylénique en 3'-4'. L'emploi du phényl-thio-malonate par contre à la place du benzyl-malonate conduit à un composé (I : $R = S-C_6H_5$) que le nickel de Raney dégrade avec un bon rendement en hydroxy-4 paracotoïne (II). Il en résulte une nouvelle voie d'accès particulièrement aisée à la méthoxy-4 paracotoïne que Mors, Gottlieb et Djerassi avaient isolée du bois de rose en 1957 (3). Deux autres synthèses de cette pyrone naturelle, différentes entre elles et différentes de celle que nous venons de préconiser, avaient été décrites en 1961 par Resplandy, d'une part (4) et par M. Julia et ses collaborateurs, d'autre part (5). Il y a lieu de noter que l'hydrogénolyse de la liaison carbone-soufre dépend très étroitement de la structure de la pyrone envisagée. Très facile dans le cas des phényl-

thio-3 hydroxy-4 benzo-5.6 α pyrones comme nous l'avons signalé précédemment ([1]), elle est possible également dans le cas des aryl-6 pyrones à condition que le noyau benzénique en 6 soit substitué par un méthoxyle ou un groupement dioxyméthylénique. L'absence de tels substituants confère à la liaison carbone-soufre une stabilité telle que, même à haute température, le nickel de Raney n'arrive pas à la rompre. A notre connaissance, une telle résistance à l'hydrogénolyse n'avait pas encore été signalée dans le cas de liaisons de ce type.

TABLEAU I.



PARTIE EXPÉRIMENTALE ([6]). — I. *Exemple de technique de synthèse des phényl-thio-3 hydroxy-4 α-pyrones.* — 4/100e de mole de cétone aromatique et 4/100e de mole de phényl-thio-3 malonate d'éthyle sont chauffés au bain métallique entre 200 et 240°C selon les cas particuliers. L'alcool est entraîné au fur et à mesure de sa formation par un courant d'azote. Le produit formé est additionné d'éther puis extrait par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. Le précipité obtenu après acidification de cette solution est recristallisé dans l'éthanol ou l'acétone.

*Phényl-thio-3 hydroxy-4 pipéronyl-6 α pyrone* ($C_{18}H_{12}O_5S$) :
Température de fusion : 230-232°C.
C % : calculé 63,53; trouvé, 63,28; H % : calculé, 3,55; trouvé, 3,64.

*Phényl-thio-3 hydroxy-4 p-méthoxy phényl-6 α pyrone* ($C_{18}H_{14}O_4S$) :
Température de fusion : 229-230°C.
C % : calculé, 66,25; trouvé, 66,02; H % : calculé, 4,32; trouvé, 4,40; S % : calculé, 9,80; trouvé, 9,32.
Le dérivé acétylé $C_{20}H_{16}O_5S$ fond à 140-142°C.
C % : calculé, 65,21; trouvé, 65,49; H % : calculé, 4,38; trouvé, 4,59.

*Phényl-thio-3 hydroxy-4 phényl-6 α pyrone* ($C_{17}H_{12}O_3S$) :
Température de fusion : 211-213°C.
C % : calculé, 68,91; trouvé, 68,68; H % : calculé, 4,05; trouvé, 3,95; S % : calculé, 10,81; trouvé, 10,72.
Le dérivé acétylé $C_{19}H_{14}O_4S$ fond à 129-129,5°C.
C % : calculé, 67,45; trouvé, 67,15; H % : calculé, 4,17; trouvé, 4,18.

*Phényl-thio-3 hydroxy-4 tétrahydro-5.6.7.8 coumarine* ($C_{15}H_{14}O_3S$) :
Température de fusion : 173-174°C.
C % : calculé, 65,69; trouvé, 65,56; H % : calculé, 5,15; trouvé, 5,24.

II. *Désulfuration des phényl-thio-3 α pyrones.* — Une technique analogue à celle qui a été décrite dans la Note précédente (1) permet de synthétiser les composés suivants :

*Hydroxy-4 pipéronyl-6 α pyrone.* — Point de fusion non abaissé par mélange avec un échantillon authentique 255-257°C. De plus les spectres infrarouges sont identiques.

*Hydroxy-4 p-méthoxy-phényl-6 α pyrone.* — Point de fusion 210-212°C avec décomposition (non abaissé par mélange avec un échantillon authentique préparé par D. Molho).

(*) Séance du 1er avril 1963.

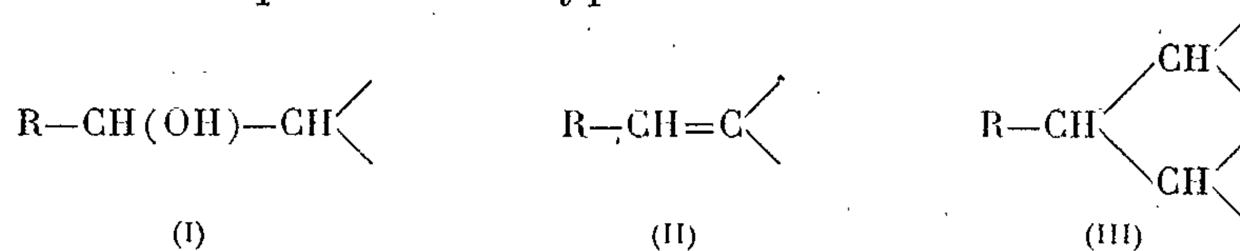
(1) A. Lefeuvre et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2611.
(2) E. Ziegler et H. Junek, *Monatsh. Chem.*, 89, 1958, p. 323, 678 et 737.
(3) W. B. Mors, O. R. Gottlieb et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4507.
(4) A. Resplandy, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1332 et *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1064.
(5) M. Julia, C. Binet du Jassonneix, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 872.
(6) Un exposé plus détaillé sera présenté dans la thèse de l'un de nous (A. L.).

(*Muséum d'Histoire naturelle,*
63, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du trifluoroacétaldéhyde avec quelques composés à hydrogène mobile.* Note (*) de MM. **Henri Gourlaouen** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Le trifluoroacétaldéhyde est condensé avec la diméthyl-5.5 cyclohenanedione-1.3, la phényl-1 méthyl-3 pyrazoline-2 one-5 et l'acétylacétanilide. Son action est comparée à celle du chloral sur les mêmes corps.

Lorsqu'on condense des composés à méthylène actif avec un aldéhyde on peut obtenir des produits de type



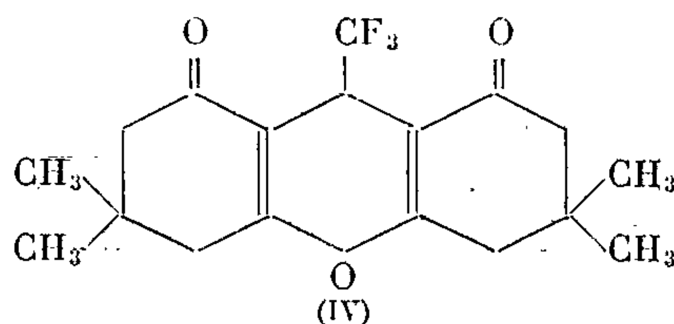

dans lesquels R—CH est le reste aldéhydique.

Il est fréquent qu'on accède directement aux composés (III) lorsque le corps à méthylène actif est fortement énolisé; c'est ainsi que la dimédone, qui l'est totalement, conduit sans que les intermédiaires (I) et (II) aient pu être isolés aux dimédonates de type (III) ou aux octahydroxanthènes résultant de la déshydratation des précédents; le chloral fait exception. Il est, à notre connaissance, le seul aldéhyde donnant avec la dimédone un composé d'addition [(1), (2)]; le chloral s'additionne d'ailleurs très facilement aux composés à méthylène actif, la stabilité des produits (I) ainsi obtenus s'expliquant par l'effet inducteur des atomes de chlore qui rend particulièrement sensible aux attaques nucléophiles le carbone aldéhydique.

Il nous a paru intéressant de faire réagir le fluoral sur quelques composés à méthylène actif donnant avec le chloral des composés d'addition (I) et, en général, des composés de type (III) avec les aldéhydes aliphatiques.

Le fluoral a été préparé en réduisant l'acide trifluoroacétique par l'hydrure d'aluminium-lithium selon Braid, Iserson et Lawlor (3). Il est isolé et utilisé sous forme d'hydrate $F_3C—CH(OH)_2$.

1° *Condensation du fluoral avec la dimédone.* — Contrairement à ce que nous attendions il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'obtenir le composé d'addition (I) : en procédant avec le fluoral comme Desai et Wali l'on fait avec le chloral on accède directement au trifluorométhyl-9 tétraméthyl-3.3.6.6.octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 xanthènedione-1.7 (IV).

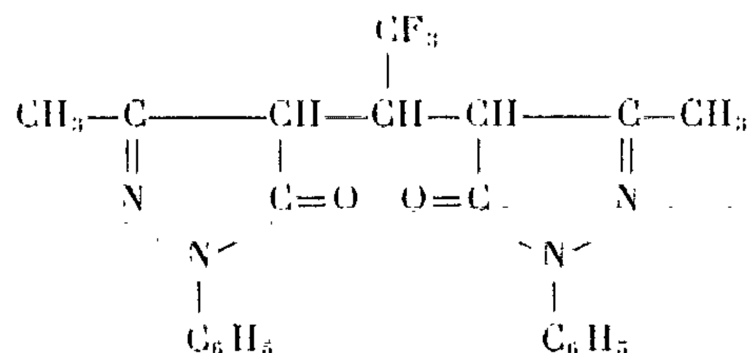


C'est un corps cristallisé en lamelles hexagonales incolores fondant à 193°C et ne donnant aucune réaction colorée avec le chlorure ferrique, ce qui le distingue des dimédonates.

Analyse : $C_{18}H_{21}F_3O_3$, calculé %, C 63,02; H 6,13; trouvé %, C 62,8; H 6,2.

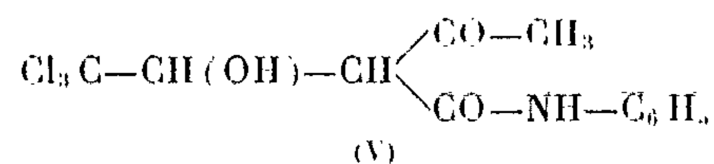
2° *Condensation du fluoral avec la phényl-1 méthyl-3 pyrazoline-2 one-5.* — Le chloral a été condensé avec la phényl-1 méthyl-3 pyrazoline-2 one-5 par Ledrut et Combes [1] qui ont isolé le composé d'addition de type (I), c'est-à-dire la (trichloro-2.2.2 hydroxy-1 éthyl)-4 méthyl-3 phényl-1 pyrazoline-2 one-5.

Dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons obtenu, et contrairement encore à ce que nous attendions, le (trifluoro-2.2.2 éthylidène-1.1)-4.4′ bis-phényl-1 méthyl-3 pyrazoline-2 one-5 cristallisé en lamelles incolores; F 280°C.



Analyse : $C_{22}H_{19}F_3N_4O_2$, calculé %, C 61,88; H 4,44; N 13,08; trouvé %, C 61,6; H 4,5; N 13,2.

3° *Condensation du fluoral avec l'acétylacétanilide.* — Le chloral a été condensé avec l'acétylacétanilide en présence d'acétate de sodium et le (trichloro-2.2.2 hydroxy-1 éthyl)-2 acétyl-2 acétanilide



a été obtenu [2].

De la même façon le fluoral nous conduit, cette fois, à l'homologue fluoré de (V), le (trifluoro-2.2. hydroxy-1 éthyl)-2 acétyl-2 acétanilide (VI). Ce composé cristallise en lamelles incolores fondant à 144°C et donne une réaction positive au chlorure ferrique.

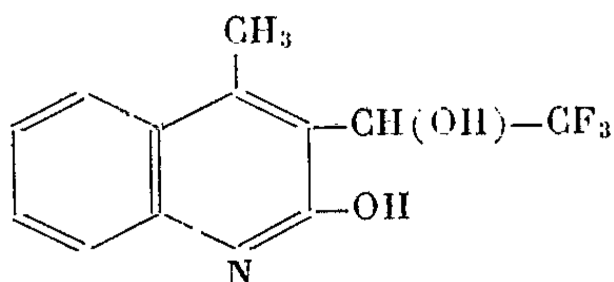
Analyse : $C_{12}H_{12}F_3NO_3$, calculé %, C 52,36; H 4,36; N 5,09; trouvé %, C 52,2; H 4,3; N 5,1.

Paranitrophénylhydrazone F 238°C.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone F 198°C.

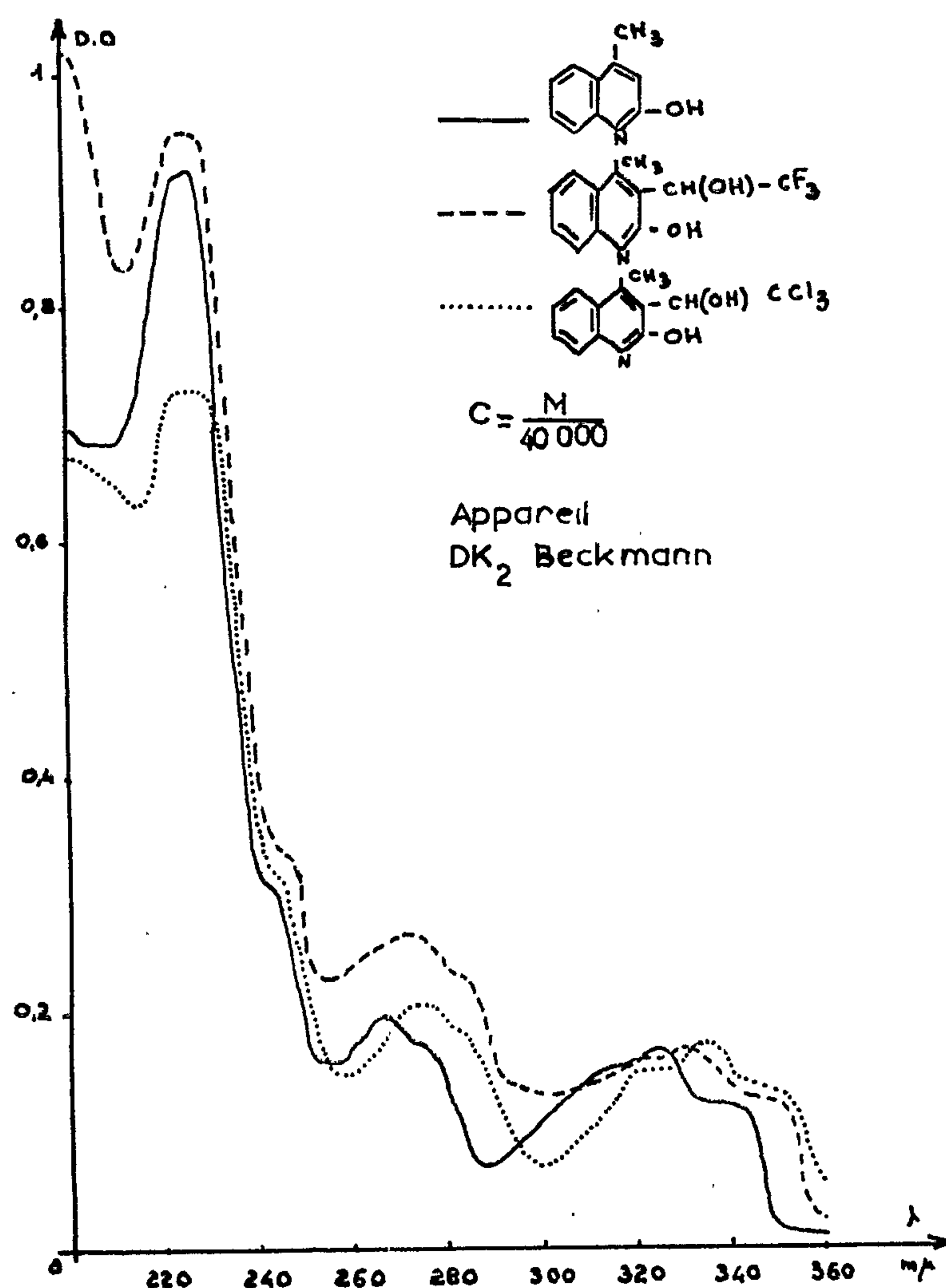
Cependant un essai de condensation à froid en solution alcoolique et en présence de pipéridine nous a permis de préparer des composés de condensation de 1 mol de fluoral avec 2 mol d'acétylacétanilide dont la constitution est à l'étude. Dans les mêmes conditions le chloral donne le produit d'addition (V).

Nous avons essayé de déshydrater le (trifluoro-2.2.2 hydroxy-1 éthyl)-2 acétyl-2 acétanilide par traitement sulfurique afin d'isoler le trifluoro-éthylidène acétanilide. Nous n'avons pas obtenu ce composé mais la méthyl-4 (trifluoro-2.2.2 hydroxy-1 éthyl)-3 hydroxy-2 quinoléine, composé qui cristallise en aiguilles fondant à 258°C.




Analyse : $C_{12}H_{10}F_3NO_2$, calculé %, C 56,04; H 3,89; N 5,44; F 22,7; trouvé %, C 55,9; H 3,9; N 5,6; F 21,2.

Par oxydation acétochromique de ce dernier corps, on obtient la méthyl-4 trifluoroacétyl-3 hydroxy-2 quinoléine. Aiguilles jaune clair; F 220°C.



Analyse : $C_{12}H_8F_3NO_2$, calculé %, C 56,47; H 3,13; N 5,49; trouvé %, C 56,1; H 3,3; N 5,35.

La comparaison des spectres ultraviolets de la méthyl-4 (trifluoro-2.2.2 hydroxy-1 éthyl)-3 hydroxy-2 quinoléine, de son homologue chloré ([5]) et de la méthyl-4 hydroxy-2 quinoléine confirme la structure proposée pour le premier de ces composés (*fig.* 1).

Ainsi le fluoral, plus facilement que le chloral, donne naissance lorsqu'on le condense avec des corps à méthylène actif, à des composés de type (III).

Or le groupe $F_3C$— possède un effet inducteur plus intense que le groupe $Cl_3C$— : cet effet n'est donc pas le seul à considérer lorsqu'on examine les conditions de formation des composés de type (III). Il y a tout lieu de penser que les effets stériques et mésomères des groupes $X_3C$— ont aussi une influence sur la réactivité des composés d'addition (I) à partir desquels se forment les combinaisons (III).

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) R. D. DESAI et M. A. WALI, *J. Indian Chem. Soc.*, 13, 1936, p. 735-739, C. A. 31, 4317.

([2]) C. GUSTAFSSON, C. A. 41-109 et C. A., 43-2965.

([3]) M. BRAID, H. ISERSON et LAWLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4027.

([4]) LEDRUT et COMBES, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 674.

([5]) DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 237, 1953 p. 336.

(*I. N. S. Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction diénique des bases de Mannich du naphtol-2. Synthèse de benzo-5.6 chromannes.* Note (*) de MM. **Jean Brugidou** et **Henri Christol**, transmise par M. Max Mousseron.

Les bases de Mannich du β-naphtol chauffées en présence de butadiène donnent le vinyl-2 benzo-5.6 chromanne avec un bon rendement. Cette réaction a été généralisée à la synthèse de benzochromannes mono- ou disubstitués en 2, la réaction de Diels se faisant toujours selon la même orientation.

Les bases de Mannich du naphtol-2, très facilement accessibles, sont moins thermorésistantes que celles du phénol ([1]) et donnent la réaction de condensation diénique avec de bons rendements.

En chauffant 15 h à 180° du butadiène (50 ml) en solution toluénique (50 ml) avec une base de Mannich du naphtol-2 (0,15 mole) (I, R = R = $CH_3$) ou [I, R—R = $(CH_2)_2$ O $(CH_2)_2$], on obtient avec un rendement de 65 %, le vinyl-2 benzo-5.6 chromanne (II). $É_{0,25}$ 150°; F 20° (éther de pétrole-alcool) (calculé %, C 85,71; H 6,66; trouvé %, C 85,60; H 6,72). Picrate F 91° (alcool) dont la structure est prouvée par ses spectres.

Le spectre ultraviolet est en effet celui d'un alcoxy-2 naphtalène présentant un effet bathochrome de 5 mμ.

$\lambda_{max}^{alc}$ : 234, 259, 268, 278,5, 290, inf. 309, 320,5 et 335,5 mμ;

log ε : 4,795, 3,55, 3,65, 3,715, 3,605, 3,185, 3,36 et 3,425.

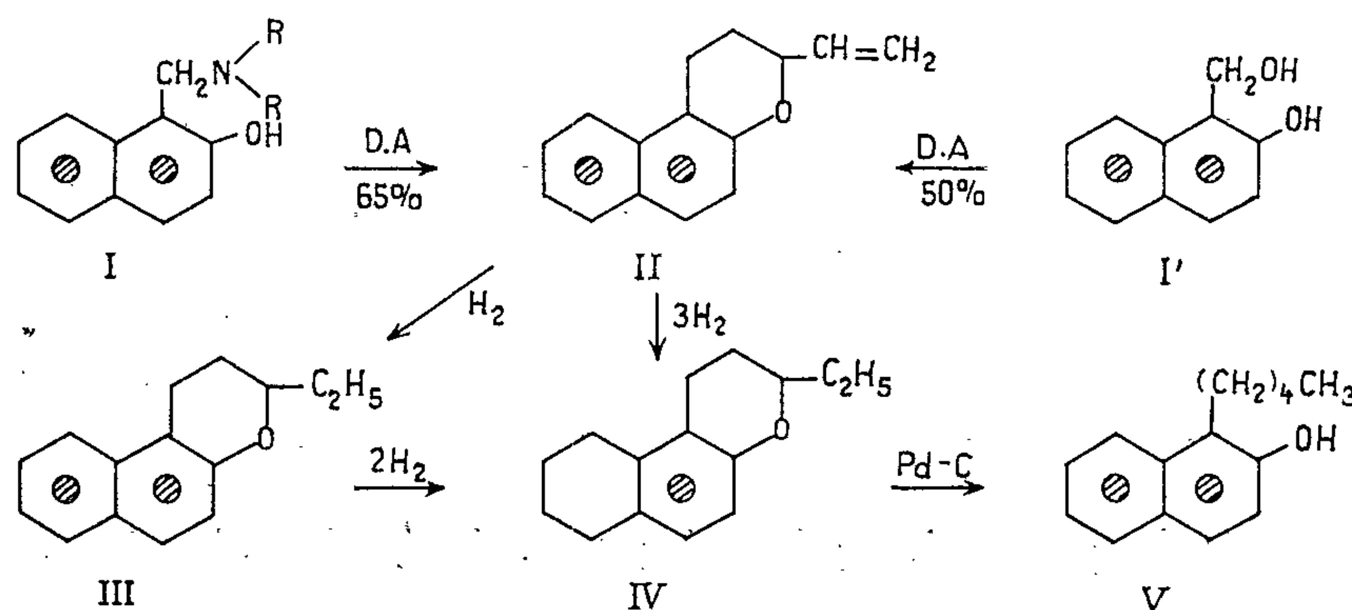
Le spectre infrarouge révèle la présence :

— d'un groupe —CH=$CH_2$ par les bandes 1 650 (f), 988 (F) et 925 $cm^{-1}$ (F);

— d'un groupe naphtalène : 1 625 (F), 1 603 (F) et 1 518 $cm^{-1}$ (F) donr l'un des noyaux est 1.2.3.4-tétrasubstitué : 810 (F) [*cf.* ([2])] et l'autre *o*-disubstitué : 746 (F) [*cf.* (2)];

— d'un groupe =C—O—C— : bandes fortes à 1 236, 1 220 et 1 085 $cm^{-1}$.

Enfin le spectre R. M. N. précise la position du groupe vinyle sur le carbone en 2 puisqu'il n'y a qu'un seul proton sur ce carbone (multiplet centré à 5,6 τ).



Le vinyl-2 benzo-5.6 chromanne (II) a encore été obtenu par réaction de Diels-Alder entre le butadiène et le benzosaligénol (I'), le rendement n'étant alors que de 50 %. Cette réaction est en outre rendue plus délicate que la précédente car la température ne peut évoluer qu'entre des limites étroites. Au-dessous de 170° on n'observe aucune réaction et au-dessus de 185° le benzosaligénol se décompose avec perte de formol et formation de β-naphtol, ce qui élimine ainsi toute condensation diénique.

L'hydrogénation ménagée de (II) donne quantitativement l'éthyl-2 benzo-5.6 chromanne (III). F 46° (alcool) (calculé %, C 84,91; H 7,54; trouvé %, C 85,14; H 7,68). Picrate F 97° (alcool).

$\lambda_{max}^{alc}$ : 235, 258,5, 268, 290, inf. 305, 321 et 336 mμ;

log ε : 4,835, 3,49, 3,705, 3,585, 3,105, 3,34 et 3,415.

En infrarouge on note la disparition des raies caractéristiques du groupe vinyle, mais retrouve les bandes du noyau naphtyle : 1 625 (F), 1 602 (F), 1 518 (F), 807 (F) et 745 cm⁻¹ (F). Les bandes du groupe =C—O—C— sont notées à 1 239 (F), 1 218 (F) et 1 084 cm⁻¹ (F).

Dans le spectre R. M. N., le signal du proton sur le carbone en α de l'oxygène comporte neuf raies centrées à 6,25 τ et fixe la structure semi-chaise du cycle pyrannique (cf. *fig.* 1 de la Note précédente), les constantes de couplage étant les suivantes : $J_{A-D}$ : 6,2 c/s, $J_{A-B}$ : 3,1 c/s et $J_{A-C}$ : 9,3 c/s.

Par hydrogénation soit du vinyl-2 benzo-5.6 chromanne (II) soit de l'éthyl-2 benzo-5.6 chromanne (III) sous 100 kg à 100°, en présence de nickel Raney, on obtient un composé, $É_{0,2}$ 135-140°; F 21-23°, ne donnant pas de picrate (calculé %, C 83,38; H 9,26; trouvé %, 84,07; H 9,46). Ce produit a été identifié par ses spectres comme étant l'éthyl-2 cyclohexéno-5.6 chromanne (IV).

Son spectre ultraviolet est analogue à celui d'un chromanne et non d'un benzo-5.6 chromanne.

$\lambda_{max}^{alc}$ : 282 et 287 mμ ; log ε : 3,215 et 3,215.

Dans le spectre infrarouge on ne retrouve pas les raies du groupe naphtyle mais simplement celles d'un noyau benzénique : 1 601 cm⁻¹ (F), 1.2.3.4-tétrasubstitué; 800 cm⁻¹ (F). Par contre le groupe =C—O—C— du noyau pyrannique est toujours présent à 1 240 (F), 1 220 (F) et 1 080 cm⁻¹ (F).

Enfin le spectre R. M. N. indique qu'il n'y a plus que deux protons aromatiques (multiplet centré à 3,33 τ). Il est donc bien prouvé que l'hydrogénation sous pression a saturé le noyau non lié au groupe pyrannique.

L'éthyl-2 cyclohexéno-5.6 chromanne (IV) a été chauffé à 310° pendant 3 h en présence de palladium sur charbon 10 %. Après chromatographie sur alumine et recristallisations, on isole l'amyl-1 naphtol-2 (V) F 84° ([3]) (calculé %, C 84,11; H 8,41; trouvé %, C 83,79; H 8,36) dont les spectres sont les suivants :

Spectre ultraviolet d'un β-naphtol :
$\lambda_{max}^{alc}$ : 231, inf. 259, 271, 281, 292, 323 et 337 mμ;
log ε : 4,815, 3,405, 3,615, 3,72, 3,535, 3,405 et 3,455.

Le spectre infrarouge contient les bandes 3 260 (F) et 3 480 cm⁻¹ (f) d'un groupe OH libre et associé intramoléculairement, les bandes 1 267 (F), 1 600 (F) et 1 511 (F) d'un groupe naphtyle, 1 252 cm⁻¹ d'un groupe =C—OH.

Donc au cours de la déshydrogénation du noyau saturé, il y a eu ouverture et hydrogénolyse du cycle pyrannique. L'obtention de l'amyl-1 naphtol-2 (V) constitue une nouvelle preuve de la position en 2 du groupe éthyle dans l'éthyl-2 benzo-5.6 chromanne (III) donc de la position en 2 du groupe vinyle lors de la synthèse diénique.

Les bases de Mannich du naphtol-2 ont été ensuite condensées avec différents diénophiles.

Avec l'isobutylène, le rendement en gemdiméthyl-2 benzo-5.6 chromanne (VI, $R=R'=CH_3$) est de 45 %. F 80° (calculé %, C 84,90; H 7,54; trouvé %, C 84,86; H 7,65). Picrate F 113° (N %, calculé 9,52; trouvé, 9,33).

Les spectres de ce composé montrent qu'on a bien un benzochromanne (*cf.* tableau) substitué en 2. En effet, le spectre R. M. N. indique qu'il n'y a pas de proton sur le carbone en α de l'oxygène. Par ailleurs les méthyles (6 H) ne donnent plus qu'une raie unique à 8,68 τ.

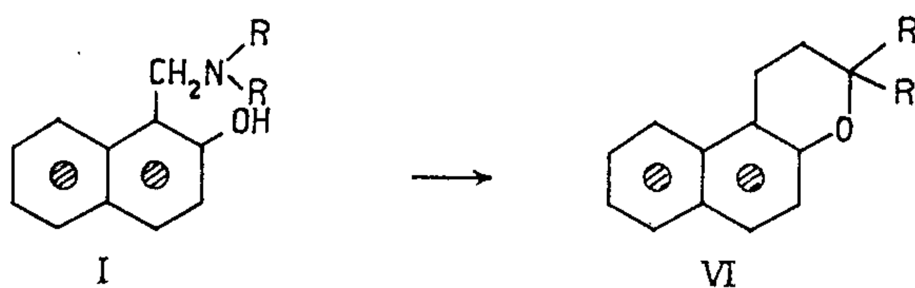
*Tableau des spectres ultraviolet et infrarouge de benzo-5.6 chromannes* (VI).

| Groupe. | Infrarouge ($CCl_4$) ($cm^{-1}$). (VI) $R = R' = CH_3$. | (VI) $R = H$, $R' = \Phi$. | (VI) $R = R' = \Phi$. |
|---|---|---|---|
| Naphthyle | 1623 (F) | 1622 (F) | 1625 (F) |
| | 1598 (F) | 1598 (F) | 1600 (F) |
| | 1510 (m) | 1510 (m) | 1510 (m) |
| =C—O—C— | 1236 (F) | 1237 et 1220 (F) | 1225 et 1208 (F) |
| | 1080 (F) | 1065 (F) | 1080 et 1058 (F) |
| Gemdiméthyle | 1390 (m) | – | – |
| | 1373 (m) | – | – |
| Phényle | – | 688 (F) | 690 (F) |

Ultraviolet (alcool) (mμ).

| (VI) $R = R' = CH_3$. $\lambda_{max}$. | log ε. | (VI) $R = H$, $R' = \Phi$. $\lambda_{max}$. | log ε. | (VI) $R = R' = \Phi$. $\lambda_{max}$. | log ε. |
|---|---|---|---|---|---|
| 233,5 | 4,805 | 235 | 4,68 | 235 | 4,825 |
| inf. 257,5 | 3,418 | 258 | 3,545 | 258 | 3,605 |
| 268 | 3,60 | 268 | 3,675 | 265 | 3,70 |
| 278 | 3,667 | 278 | 3,715 | 278,5 | 3,705 |
| 289 | 3,53 | 289 | 3,56 | 289 | 3,525 |
| inf. 309 | 3,015 | inf. 306,5 | 3,0 | inf. 307,5 | 3,965 |
| 321 | 3,21 | 319 | 3,29 | 319 | 3,275 |
| 336 | 3,575 | 334 | 3,385 | 334,5 | 3,325 |

La réaction des bases de Mannich (I) avec le styrène a été réalisée par chauffage à 180° pendant 2 h sous pression atmosphérique. On obtient ainsi 55 % de phényl-2 benzo-5.6 chromanne (VI, R=H, R'=Φ) F 86° (calculé %, C 87,68; H 6,16; O 6,16; trouvé %, C 87,88; H 6,28; O 6,16); Dans le spectre R. M. N. on retrouve le signal d'un proton sur le carbone en α de l'oxygène sous forme de deux doublets centrés à 5,075 τ.




Le diphényl-1.1 éthylène condensé dans les mêmes conditions que le styrène donne 87% de gemdiphényl-2 benzo-5.6 chromanne (VI, R=R'=Φ) F 166° (calculé %, C 89,28; H 5,95; trouvé %, C 89,20; H 6,17) dont le spectre R. M. N. ne contient aucun signal de proton sur le carbone en α de l'oxygène.

La méthylène-1 naphtoquinone-2 issue des bases de Mannich du naphtol-2 se comporte donc bien en diénophile. De plus, la condensation se fait toujours de telle sorte que le groupe substituant le diénophile se place en position 2, sur le benzochromanne formé. Le sens d'addition suit la règle générale des condensations diéniques sur les composés hétéroatomiques (⁴). Cette réaction appliquée aux bases de Mannich du β-naphtol constitue une bonne synthèse des benzo-5.6 chromannes.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3149.

(²) R. N. JONES et C. SANDORFY, *in* W. WEST, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Interscience Publisters Inc., New York, 1956, p. 387.

(³) K. C. GULATI, S. R. SETH et K. VENKATARAMAN, *J. prakt. Chem.*, 137, 1933, p. 47.

(⁴) S. B. NEEDLEMAN et M. C. KUO, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 405.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*
*8, rue de l'École Normale, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte du niveau à* Dictyonema flabelliforme parabola *dans le Salmien du massif de Stavelot (Belgique)*. Note (*) de M. **Jean-Marie Graulich**, transmise par M. Paul Fourmarier.

Dans les échantillons de *Dictyonema flabelliforme* provenant du Salmien (Tremadocien *pro parte*) du massif de Stavelot, M. O. Bulman [*in* M. Lecompte (¹)] a reconnu la présence des variétés *typica* et *sociale* ainsi que des formes de transition. En 1952, M. F. Geukens (²) a signalé l'existence des variétés *anglica* (dans le synclinal de la Lienne) et cf : *norvegica* (en territoire allemand). Dans la région de Sart près de Spa, une nouvelle voie forestière longe la rivière la Sawe en amont de la route reliant le village de Solwaster à la maison forestière de Gospinal. La tranchée de cette nouvelle route a été taillée dans les phyllades avec minces bancs de quartzite de la base du Salmien (Trémadocien), les bancs, légèrement déversés vers le Nord, forment le flanc sud du synclinal salmien de Sart.

En partant du pont et en remontant la rivière, la route recoupe des terrains de plus en plus anciens et l'on rencontre successivement (épaisseur en stampe normale) :

8,40 m : phyllade noir d'abord quartzeux et devenant plus argileux à la base avec veinules de graphite et traces charbonneuses. Deux niveaux à nombreuses coquilles dont *Lingulella* sp. et *Obolus* sp.;

2,20 m : quartzite micacé avec deux bancs de phyllade noir;

3,75 m : phyllade gris bleu ou verdâtre; nombreuses coquilles dont *Lingulella* sp. et *Obolus* sp. Deux minces bancs de phyllade argileux noir avec *Dictyonema flabelliforme*;

2,00 m : quartzite micacé sur 0,40 m, puis phyllade gris bleu dont deux joints portant de petites coquilles.

Cet affleurement a son importance pour l'étude de la stratigraphie du Salmien du massif de Stavelot et nous soulignons spécialement :

1° La présence de nombreux niveaux riches en brachiopodes. En effet, le massif de Stavelot, qui affleure en Belgique sur plus de 1000 km² n'a jamais livré que trois lingules et une valve dorsale d'un *Acrotreta* (³); or, dans cette stampe d'environ 15 m de puissance nous avons récolté plusieurs dizaines de Brachiopodes dont l'étude a été confiée à des spécialistes.

2° Dans le niveau à Dendrograptidés nous avons déterminé l'existence de *Dictyonema flabelliforme sociale*, et de *Dictyonema flabelliforme parabola*, cette dernière variété étant plus fréquente que l'autre. La variété *parabola* a été créée en 1954 par M. O. Bulman (¹³) qui étudiait des échantillons

provenant de la région d'Oslo (Norvège). Le *Dict. fl. parabola* se caractérise par un rhabdosome d'un contour plus ou moins parabolique et une très rapide dichotomie partant de quatre branches initiales.

Cette nouvelle variété *parabola* a été observée dans le niveau à *Dictyonema* le plus inférieur de la section de Toyen (Norvège); dans la tranchée de la route à Naersnes près d'Oslo à 1,50 m au-dessus du sommet de l'« Olenid Series » constituant le Cambrien supérieur en Norvège.

En 1958, le *parabola* a été signalé ([6]) à 0,60 m au-dessus de la limite Cambrien-Trémadocien dans la province de Skane (Suède). On voit l'importance de la découverte en Belgique de cette nouvelle variété, qui se rencontre en Scandinavie dans le niveau à *Dictyonema* le plus inférieur et est comprise entre la zone à *Dict. fl. sociale* et le sommet du Cambrien supérieur.

Dans le massif de Stavelot, la base du Salmien (Trémadocien) fut fixée théoriquement au niveau à *Dictyonema* sp. considéré comme unique; chaque découverte d'un gîte permettait de tracer cette limite sur les cartes géologiques, mais cette solution dut être abandonnée car en 1949, j'ai montré ([3]) qu'il y avait en réalité plusieurs niveaux à *Dictyonema* répartis sur 150 à 200 m de stampe.

La découverte du niveau caractérisé par la variété *parabola* permet donc de préciser la limite entre le Salmien (Trémadocien) et l'assise de Revin considérée, sans preuve paléontologique, comme faisant partie du système cambrien.

(*) Séance du 1er avril 1963.
([1]) O. M. B. BULMAN, *Norsk Geologiss Tidkskrift*, 1, n° 40, 1954, 33 pages.
([2]) F. GEUKENS, *Congr. Géol. Int.*, 1952, sect. XIII, fasc. XV, p. 45-52.
([3]) J. M. GRAULICH, *Ann. Soc. géol. de Belgique*, 72, 1949, M 93-124.
([4]) M. LECOMPTE, *Bull. Acad. Roy. Sc.*, 5e série, 34, 1948, p. 677-687.
([5]) Wo. SCHMIDT et F. GEUKENS, *Bull. Soc. Belg. de Géol.*, 67, 1958, p. 159-161.
([6]) T. E. TJERNVIK, *Geol. Foreningens I Stockholm Forhandlingar*, n° 494, B 80, H, 3, 1958, p. 259-276.

(*Service Géologique de Belgique*, 13, *rue Jenner, Bruxelles*.)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la morphogenèse des versants périglaciaires non fonctionnels de solifluction laminaire (« glacis d'érosion en roches tendres »).* Note (*) de M. **Étienne de Vaumas**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Une note précédente ([1]) a donné les caractéristiques de ces versants. Il reste maintenant à en expliquer la morphogenèse.

1. Les facteurs de la morphogenèse. — Ils seront définis d'après les observations faites dans les pays méditerranéens, et principalement à Chypre.

1° *Comportement des roches.* — Les « roches tendres » dans lesquelles sont façonnés les Versants sont en réalité les roches gélives capables de solifluction. Ces roches s'opposent aux roches également gélives qui donnent des éboulis et des versants de Richter.

2° *Climat.* — Des Notes précédentes ([2]) ont montré que les Versants étaient façonnés en période froide, immédiatement après le maximum glaciaire. Quel était alors le climat?

A. *Température.* — Par 33° 54′ N et 28° 29′ E, c'est-à-dire tout près de Chypre, C. Emiliani ([3]), par l'analyse des globigérines d'une carotte prélevée au fond de la mer, est arrivé à des conclusions précises sur les températures des eaux de surface pendant les périodes glaciaires. Les principales sont : *a.* les températures du mois le plus chaud et du mois le plus froid étaient semblables d'un interglaciaire à l'autre, ou d'un glaciaire à l'autre; *b.* actuellement la surface de l'eau de mer, au point considéré, est en août, de 25 ou 26°. Au Würm, elle était de 8 à 12°. La différence est donc de 15° environ; *c.* en janvier, C. Emiliani estime que la température était de 6 à 10° plus basse qu'en août, soit une température de 2° environ; *d.* dans ces conditions, la température de l'atmosphère, moins constante que celle de la mer, oscillait fréquemment de part et d'autre de 0° pendant une grande partie de l'année. Les cycles gel-dégel ne pouvaient donc être que très nombreux.

B. *Vents et humidité.* — Le régime des vents devait être, pour l'essentiel, semblable à l'actuel, il comportait cependant des différences de détail importantes. *a.* Durant les périodes glaciaires, les trajectoires cycloniques de l'Atlantique vers la mer de Norvège, vers la mer du Nord et la Baltique, vers l'Europe moyenne, étaient déviées du fait de la présence de l'inlandsis nord-européen. La trajectoire par la Méditerranée par contre, devait être d'autant plus fréquentée qu'elle était la seule à subsister; l'air humide se présentait donc en masse à l'entrée de la Méditerranée et y entrait en submergeant en même temps la péninsule hispanique et le Moghreb.

L'apport d'humidité devait donc être considérable, la Méditerranée était baignée alors de brouillards qui se résolvaient en pluies du type « bruine » ou « crachin ». *b*. Si nombreuses qu'aient été les dépressions cycloniques, elles n'en étaient pas moins discontinues, surtout en été. Alors soufflaient des vents secs et froids, divergeant de la dorsale froide nord-méditerranéenne et porteurs de limons.

2. La morphogenèse. — 1° *Les facteurs du processus*. — A. *Ils sont très favorables à une gélifraction intense* : *a*. roches gélives capables de solifluer; *b*. nombreux cycles gel-dégel et humidité abondante; *c*. à ce dernier point de vue cependant, la reconstitution du ruissellement aux différents moments de la glaciation a montré que si l'humidité avait été vraisemblablement toujours très grande, les précipitations ont varié et sont passées par un minimum (grèzes de Pomos au plus fort de la glaciation), encadré par deux optimums (nappes détritiques anaglaciaire et cataglaciaire). On a vu également que le façonnement des Versants se situait juste à la jonction du maximum glaciaire à faibles précipitations et à ruissellement à peu près nul, et du début de l'augmentation des précipitations, sinon du ruissellement.

B. Dès lors, *la reconstitution du processus morphogénétique peut se faire ainsi* : *a*. A chaque cycle gel-dégel, le sol gelait jusqu'à une profondeur $x$ qui devait atteindre facilement 1 ou 2 m. Le gel fragmentait la roche. Puis le sol dégelait et l'eau de fonte saturait la roche. Quand le dégel avait atteint la profondeur $y$ à partir de laquelle le sol dégelé (mollisol, couche active, lame de solifluction) est capable de glisser sur le sous-sol encore gelé, une solifluction laminaire générale de celle-là sur celui-ci se produisait. Les seules conditions nécessaires pour que le phénomène soit réalisable sont que $x > y$ et que la pente du relief soit supérieure ou égale à l'angle minimal (5° environ) au-dessous duquel la solifluction ne se produit plus. *b*. Comme on le voit, le processus fait appel uniquement à des facteurs (humidité, gel, pesanteur) qui s'exercent immédiatement sur le Versant. Il explique la rapidité de la destruction du relief, celui-ci s'en allant par pans entiers, et éventuellement la dissymétrie des Versants selon leur exposition qui a une influence directe sur le nombre des cycles gel-dégel. Quand les Versants sont dominés par d'autres reliefs, la solifluction rend compte de l'entraînement de matériaux plus ou moins volumineux, plus ou moins anguleux, et notamment de la mise en place d'une couche rocheuse protectrice (pavage ou nappe cataglaciaire) lorsque le ruissellement, correspondant à l'optimum de gélifraction, recommence, c'est-à-dire au moment même où le Versant devient extrêmement vulnérable. *c*. Enfin *ce processus rend compte aussi des observations faites dans la région des barres et crêts de Chypre* : lorsqu'un relief est formé de bandes alternées plus ou moins résistantes, le mollisol a une épaisseur $x$ variable, la lame de solifluction butera donc contre les couches plus résistantes, s'y tassera et dégorgera vers le haut une partie de son eau, celle-ci s'accumulera jusqu'à ce qu'elle

puisse s'écouler par le point le plus bas de la couche résistante, elle ruissellera alors et créera une gorge linéaire.

2° *L'évolution.* — A. *L'évolution du profil transversal.* — Le processus précédent rend compte du profil concave du Versant et des caractéristiques de chacune de ses parties. Dès que la morphogenèse est déclenchée, il apparaît très vite en bas du Versant une partie dont la pente atteint l'angle minimal, nécessaire à la solifluction laminaire, c'est le *glacis* qui désormais ne bougera plus, sinon pour s'allonger vers l'amont; le glacis étant défini par un angle, on comprend qu'il soit rectiligne et qu'il y ait équidistance des courbes de niveau en plan. A l'amont au contraire, le *talus* ou *escarpement* ayant une pente supérieure à la mente minimale, ne cessera d'être attaqué et entraîné par la solifluction. On comprend qu'il se raccorde au glacis par une *courbure* et non pas par un angle (Knick). *Le talus constitue la zone d'ablation et le glacis une zone de transit.* B. *L'évolution de la surface topographique. a.* Le processus explique la surface parfaitement unie du Versant. Si en effet il existe sur celui-ci un accident topographique quelconque, ce dernier est attaqué par la gélifraction et la solifluction sur une superficie très grande par rapport à son volume et il en sera ainsi tant que cette superficie ne se confondra pas avec celle — minimale — délimitée par sa base. Le profil par conséquent tend vers un profil concave qui évolue lui-même vers un glacis rectiligne. *b.* Pour la même raison, tout éperon accidentant, en plan cette fois, le tracé du Versant, se résorbera très vite. Ainsi s'explique que les Versants aient des tracés qui évoluent vers des sinuosités à très grand rayon de courbure qui, à la limite, passent à des droites. C. *En résumé, toute la morphologie tend vers un plan parfait* qui, pour le volume du relief considéré, représente la surface minimale, susceptible d'être attaquée par la gélifraction et la solifluction.

3. Répartition géographique et datation. — 1° *Le planisphère de la répartition des Versants reste à établir et il ne peut être question ici tout au plus que de donner quelques orientations générales à ce sujet.* — Liés à la pesanteur, à l'humidité et aux cycles gel-dégel, les Versants ont chance de se trouver dans les pays de climat océanique froid où le gel et le dégel trop prolongés sont exclus. Dans ces conditions, l'Afrique et l'Europe sont avantagées car le relief ne fait pas barrière entre l'océan et le continent. Les Versants ont été décrits entre 30 et 45° N dans les pays méditerranéens auxquels on les associe abusivement. En réalité, ils se rencontrent à des latitudes très supérieures. Ils sont très nombreux dans le bassin parisien ([4]). N'y étant pas toujours protégés par une couche dure sommitale, la reptation a arrondi le haut de leur talus (ou même leur talus tout entier dans sa partie visible) tandis que, dans les vallées très longues, la solifluction engorgeait souvent les fonds et cachait les glacis, d'où le phénomène d'équiplanation, décrit par J. Tricart. La conservation des Versants est due à la faiblesse du ruissellement actuel ([5]). Enfin les Versants existent encore, mais cette fois *à l'état fonctionnel*, dans le Groënland Nord-Ouest (île de

Disko : 70° N; terres d'Inglefield et de Washington : 80°) (⁶). Les dissymétries y sont très fortes selon l'orientation; il en était déjà ainsi dans le bassin parisien. L'évolution des Versants est donc, en partie, fonction de l'exposition et commandée par la latitude. Aux basses latitudes, rien n'empêche qu'il y ait des Versants dans les régions littorales, longées par un courant froid; notamment dans les piedmonts étroits de l'Amérique du Sud qui bordent le Pacifique, le courant de Humbold et la façade des Andes ont dû y créer durant les périodes froides le climat idéal pour le façonnement des Versants qui pourraient bien exister ainsi jusque sous l'Équateur.

2° *La datation absolue des Versants ne peut se faire que pour le plus récent d'entre eux.* — Le radiocarbone a permis d'établir un certain nombre de dates importantes : 17 000 B. P. : maximum glaciaire : 16 000 : commencement de la fusion de l'inlandsis; 13 000-11 000 : montée de 6 à 8° de la température de l'Atlantique, qui provoque la reprise de la végétation en Europe. Il est donc vraisemblable de penser que les Versants des latitudes moyennes ont été façonnés durant les phases tempérées du Tardiglaciaire (Bölling et surtout Alleröd). Il faut noter cependant que le travail avait pu être amorcé très sérieusement dans certains cas à l'époque présolutréenne [7]. Au Groenland Nord-Ouest, un premier Versant a été nivelé en fonction du niveau de base constitué par le maximum de la transgression post-würmienne (6 000 B. P.). L'isostasie a, depuis lors, soulevé ce Versant au-dessus du niveau actuel des mers et un nouveau Versant est en voie de formation en fonction de celui-ci.

4. Conclusion. — Le terme qui convient le mieux au type de Versant décrit et appelé jusqu'ici « glacis d'érosion en roches tendres » est celui de *Versant périglaciaire de solifluction laminaire.*

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3163.

(2) E. de Vaumas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1326 et p. 3163.

(3) C. Emiliani, *Quaternaria*, 2, 1955, p. 87.

(4) J. L. F. Tricart, *Thèse*, II, 1952. L'auteur n'établit pas de correspondance entre les versants qu'il décrit et les « glacis d'érosion en roches tendres » méditerranéens.

(5) A. Cailleux, *Ann. Géogr.*, 57, 1948, p. 21-39.

(6) J. Malaurie, *Thèse* (inédite). M. Malaurie nous a communiqué sa thèse et a répondu aux nombreuses questions que nous lui avons posées à son sujet. Comme J. F. Tricart, l'auteur n'établit pas de lien entre les phénomènes qu'il analyse et les « glacis » méditerranéens.

(7) Y. Guillien, *Ann. Géogr.*, 71, 1962, p. 1-35.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les Rongeurs fossiles du Vallésien (Miocène supérieur) de Can Llobateres (Sabadell, Espagne).* Note (*) de MM. **Jean-Louis Hartenberger** et **Louis Thaler**, présentée par M. Jean Piveteau.

On sait que parmi les nombreux gisements de Mammifères que le Professeur M. Crusafont Pairo et ses collaborateurs au Musée de Sabadell ont fait connaître dans le Miocène du Vallès-Penedès, Can Llobateres occupe une place prééminente [(1), (2)]. Ce gisement est avant tout fameux par les restes de Pongidés qu'il a fournis en abondance (3). En outre, c'est d'ores et déjà le plus riche gisement de Mammifères d'Espagne par le nombre d'espèces identifiées.

La dernière liste faunique de M. Crusafont énumérait 44 espèces de Mammifères dont sept pour les seuls Rongeurs : *Monosaulax minutus*, *Steneofiber jægeri*, *Sciuropterus* sp., *Progonomys cathalai* et trois espèces distinctes de *Cricetodon*. Après étude de nouveaux matériaux nous pouvons apporter les compléments suivants (4).

Il y a deux espèces de *Sciurinæ*, dont l'une de très petite taille, deux espèces de *Gliridæ* (*Muscardinus* cf. *M. sansaniensis* Lartet et une petite espèce) et deux espèces indéterminées de Rongeurs dont une espèce d'*Eomyidæ*. Quant aux *Cricetidæ* ils sont représentés par au moins quatre espèces : *Cricetodon* sp. 1 (groupe de *C. sansaniensis* Lartet), *Cricetodon* sp. 2 (groupe de *C. helveticus* Schaub), *Cricetodon* sp. 3 proche de *C.* « *montis-rotundi* » Schaub *in sched.* (5), *Anomalomys gaillardi* Viret et Schaub.

Les *Cricetodon* des gisements-types de Sansan et de la Grive-Saint-Alban étant en cours de révision, il est difficile de donner des déterminations spécifiques pour les formes correspondantes de Can Llobateres. Nous pensons cependant pouvoir dès maintenant suggérer quelques interprétations au sujet de trois espèces de *Cricetidæ*.

1. *Cricetodon* sp. 1 (groupe de *C. sansaniensis* Lartet). — La ressemblance de l'espèce de Can Llobateres avec *Ruscinomys schaubi* de Villalta et Crusafont (6) est frappante (*fig.* 3 *a* et *g*). On doit au regretté S. Schaub (7) d'avoir démontré que les molaires de l'énigmatique *Ruscinomys europæus* Depéret étaient bâties sur le « plan cricétin » et présentaient des analogies avec *Cricetodon decedens* Schaub, espèce décrite à la Grive-Saint-Alban. La découverte de *R. schaubi* a confirmé ce fait. Le *Cricetodon* sp. 1 de Can Llobateres permet à notre avis d'aller plus loin en précisant que le genre *Ruscinomys* dérive effectivement d'un *Cricetodon* du groupe de *C. sansaniensis*. Nous proposons comme hypothèse de travail la lignée évolutive *C. sansaniensis*-*Cricetodon* sp. 1-*R. schaubi*-*R. europæus* qui correspond à la séquence de gisements Sansan-Can Llobateres-Los Mansuetos-Perpignan. On remarque (*fig.* 3 *h*) que dans la lignée que nous

postulons les proportions de la longueur et de la largeur des couronnes varient peu, tandis que l'hypsodontie s'accroît énormément (*fig.* 3 *i*) ([8]).

*Cricetodon* sp. 1 paraît proche de *C. decedens* de la Grive-Saint-Alban et plus encore du grand *Cricetodon* du Montredon.

2. *Cricetodon* sp. 2 (groupe de *C. helveticus* Schaub). — Sur dix molaires inférieures étudiables on observe sans exception la présence d'un bras postérieur de l'hypoconide. Ce caractère fut déjà signalé par S. Schaub sur certains spécimens de *C. helveticus* de la molasse suisse, et une figure de S. Schaub et H. Zapfe le représente sur une M I inférieure de Neudorf-an-der-March ([9]). Ce caractère évoque un schéma dentaire présumé primitif chez les cricétodontes, mais il paraît absent chez tous les individus du groupe de *C. helveticus* à Sansan et présent par contre chez tous les individus du même groupe à Can Llobateres.

3. *Anomalomys gaillardi* Viret et Schaub. — En décrivant cette espèce du Montredon ([10]), les auteurs avaient signalé des ressemblances de structure dentaire avec les genres malgaches actuels *Brachyuromys* et *Gymnuromys*. Les dents les plus usées de Can Llobateres évoquent également de façon troublante l'actuel genre eurasiatique *Spalax*; comparer nos figures à celles de G. S. Miller ([11]) et à celles de F. Petter ([12]). Ce dernier auteur soutient, d'une part que *Spalax* est un cricétidé, d'autre part que les affinités apparentes d'*Anomalomys* ne sont pas moins grandes avec *Spalax* qu'avec les genres malgaches précités. Nos observations sur les fossiles de Can Llobateres confirment pleinement le point de vue de F. Petter.

Le fossile de Can Llobateres est beaucoup plus hypsodonte que l'*Anomalomys gaudryi* Gaillard, décrit à la Grive-Saint-Alban et signalé dans le Vallès-Penedès. Ce degré d'hypsodontie paraît être celui de l'*Anomalomys gaillardi* du Montredon.

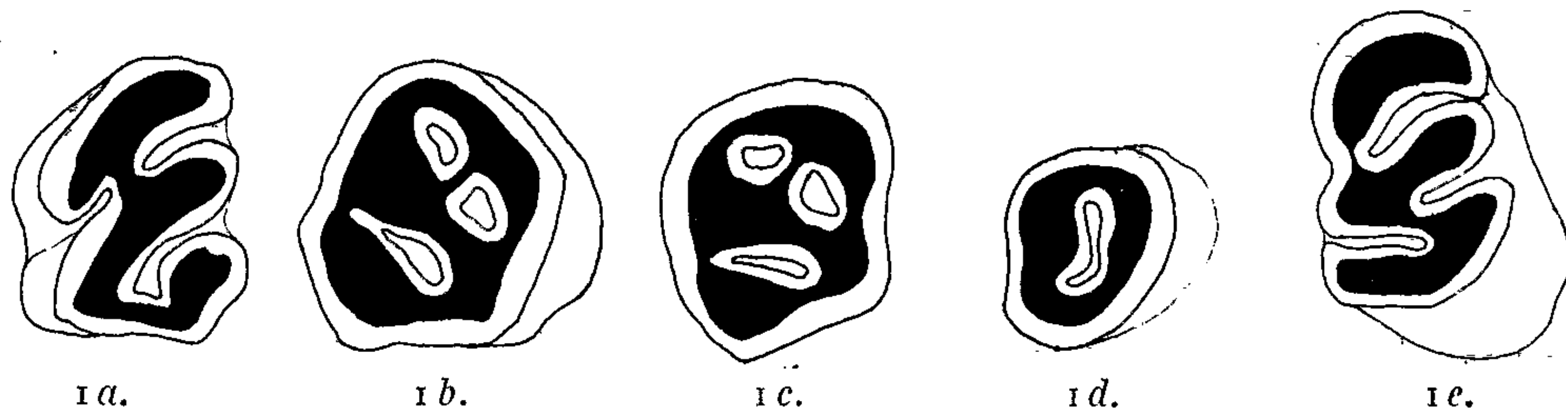
*Remarque stratigraphique.* — Sur les quatorze espèces dénombrées quatre se retrouvent au Montredon : *Progonomys cathalai*, *Cricetodon* sp. 1,

EXPLICATION DES FIGURES.

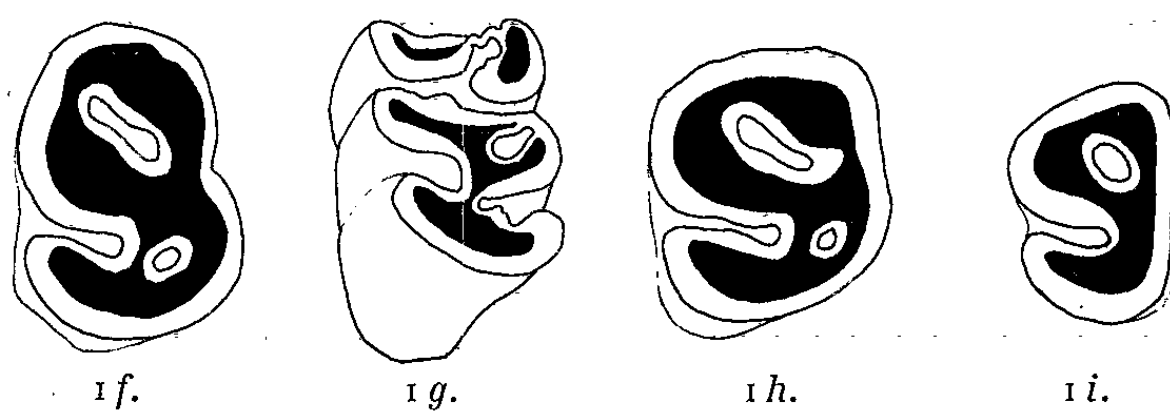
Fig. 1. — *Anomalomys gaillardi* Viret et Schaub ; *a*, $M^1$ g. CL 198 (1,88 × 1,35 mm); *b*, $M^1$ g. CL 210 (1,85 × 1,62 mm); *c*, $M^2$ d. CL 520 (1,70 × 1,53 mm); *d*, $M^3$ d. CL 521 (1,25 × 1,10 mm); *e*, $M_1$ g. CL 518 (2,00 × 1,42 mm); *f*, $M_1$ d. CL 176 (2,02 ; × 1,46 mm) *g*, $M_2$ g. CL 019 (1,58 × 1,25 mm); *h*, $M_3$ g. CL 517 (1,71 × 1,53 mm); *i*, $M_3$ g. CL 519 (1,54 × 1,16 mm).

Fig. 2. — *Cricetodon helveticus* Schaub : *a*, $M^1$ d. CL 092 (1,86 × 1,21 mm); *b*, $M^2$ g. CL 257 (1,48 × 1,11 mm); *c*, $M_1$ d. CL 1040 (1,93 × 1,28 mm); *d*, $M_2$ g. CL 1072 (1,65 × 1,28 mm).

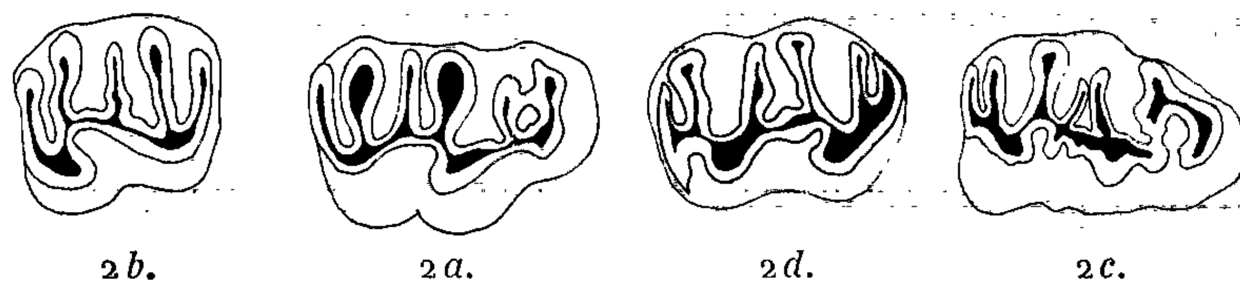
Fig. 3. — *Cricetodon* sp. 1 : *a*, $M^1$ g. CL 1021 (3,07 × 1,72 mm); *b*, $M^2$ g. CL 1021 (2,35 × 1,66 mm); *c*, $M^3$ g. CL 1021 (1,60 × 1,42 mm); *d*, $M_1$ d. CL 1022 (2,76 × 1,69 mm); *e*, $M_2$ d. CL 1025 (2,49 × 1,81 mm); *f*, $M_3$ d. CL 1029 (1,79 × 1,65 mm); *g*, $M^1$ g., *Ruscinomys schaubi*, RA 169; *h*, diagramme montrant les accroissements logarithmiques de L (longueur), *l* (largeur), H (hauteur) de $M^1$; *i*, $M^1$ vues de profil de *C. decedens*, *R. schaubi*, *R. europæus*.



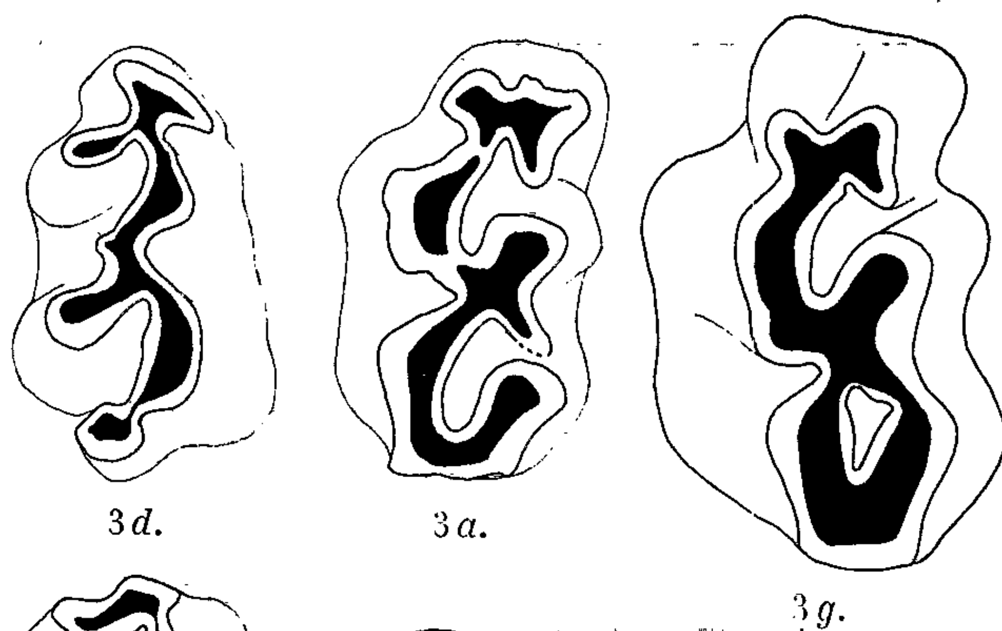
1 a. 1 b. 1 c. 1 d. 1 e.



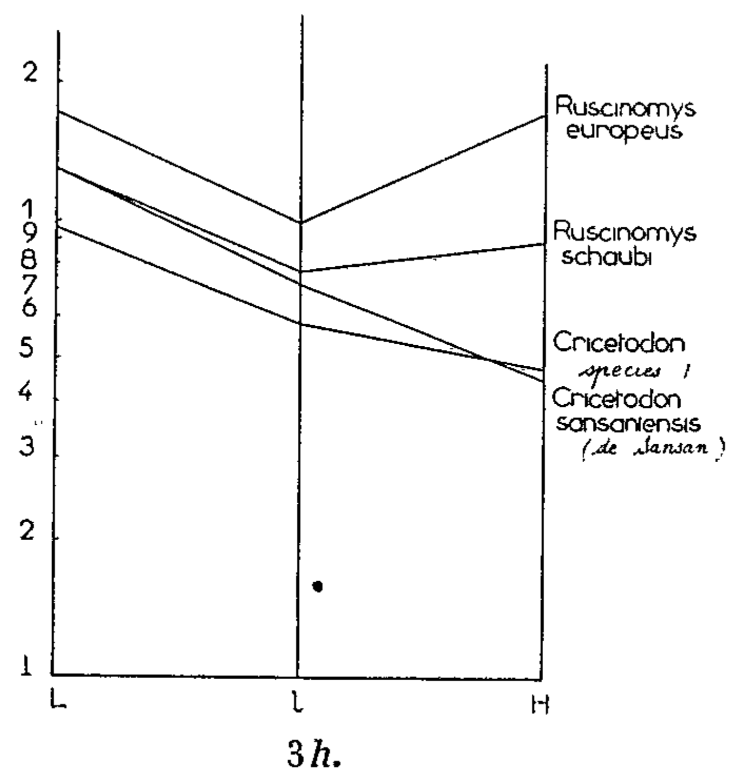
1 f. 1 g. 1 h. 1 i.



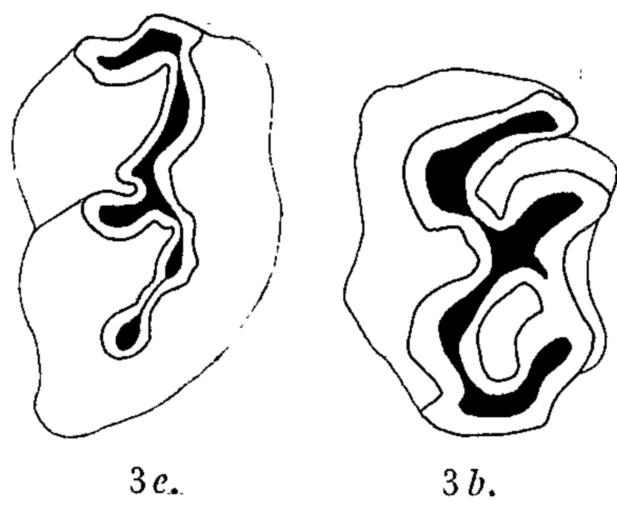
2 b. 2 a. 2 d. 2 c.



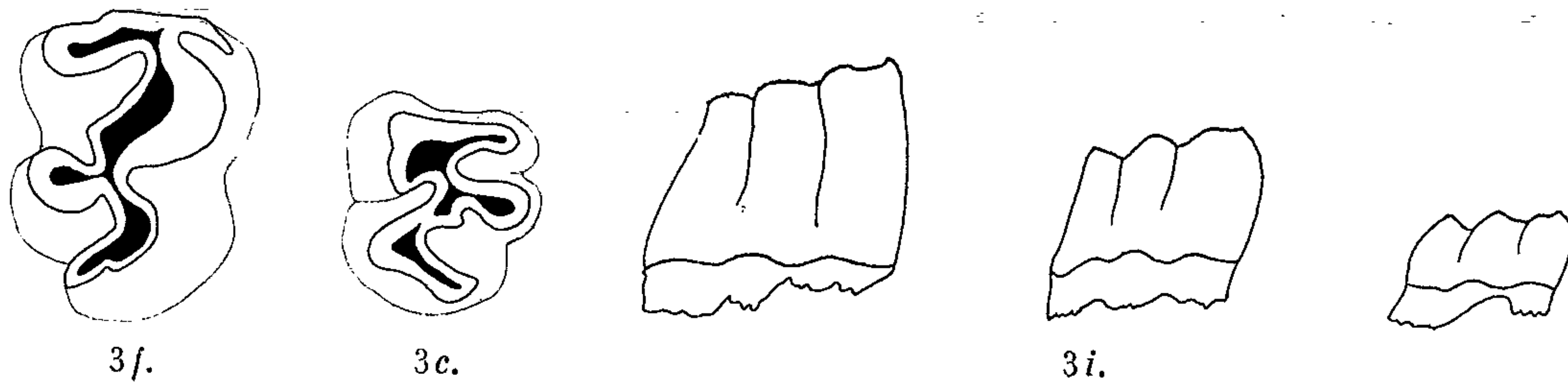
3 d. 3 a. 3 g.




3 h.



3 e. 3 b.



3 f. 3 c. 3 i.

*Cricetodon* sp. 3, *Anomalomys gaillardi*. La seule étude des Rongeurs suffit à montrer que Can Llobateres et le Montredon sont approximativement de même âge, postérieurs à Sansan et antérieurs à Los Mansuetos.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) M. Crusafont Pairo, *La biota de Can Llobateres (Sabadell) y su significacion biologica* (2e *reunion del neogeno mediterraneo*, Sabadell-Madrid, 1961) (sous presse).

(2) G. Petter, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 2, 1962, p. 46.

(3) M. Crusafont Pairo et J. Hurzeler, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 582.

(4) M. le Professeur M. Crusafont Pairo nous a associés aux travaux du Musée de Sabadell, section de Paléontologie (C. S. I. S. d'Espagne). L'un de nous (J.-L. H.) a fait en 1962 une campagne de fouilles de deux mois à Cal Llobateres.

(5) S. Schaub, *Estudios geologicos*, 6, 1947, p. 55-67.

(6) J. F. de Villalta et M. Crusafont Pairo, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1956, p. 91.

(7) H. G. Stehlin et S. Schaub, *Schweiz. Palaeont. Abhand.*, 67, 1951.

(8) R. Adrover, Frère des Écoles chrétiennes à Teruel, a mis à notre disposition les spécimens de *Ruscinomys schaubi* de sa collection.

(9) S. Schaub et H. Zapfe, *Sitz. der Osterr. Akad. der Wiss.*, 162, n° 3, 1953, p. 182-215.

(10) J. Viret et S. Schaub, *Eclogæ Geol. Helvetiæ*, 39, n° 2, 1946, p. 342-352.

(11) G. S. Miller, *Catalogue of the Mammals of Western Europe*, British Museum, London, 1912.

(12) F. Petter, *Mammalia*, 25, n° 4, 1961, p. 485-498.

*(Laboratoire de Géologie, Université de Montpellier.)*

PALÉOBOTANIQUE. — *Révision de la structure anatomique de quelques feuilles de Cordaïtes.* Note (*) de M^lle **Christiane Ledran**, présentée par M. Jean Piveteau.

Ébauche d'une classification des feuilles de Cordaïtes d'après les caractères anatomiques et notamment la distribution de l'hypoderme. Hypothèses sur les modalités de l'écologie et du port.

L'essentiel de nos connaissances sur l'anatomie des feuilles de Cordaïtes est dû à Renault ([1]). La révision des préparations de ce paléobotaniste et l'analyse des quelques travaux ultérieurs ([2]) permettent de distinguer déjà trois grands types d'anatomie foliaire : *Simplicinervées, Duplicinervées, Multinervées* ([3]). La répartition des massifs hypodermiques fournit le critère fondamental de ces trois groupes, eux-mêmes subdivisés.

1. Groupe des Simplicinervées : Anatomie foliaire caractérisée par la *présence de massifs d'hypoderme importants de part et d'autre des faisceaux libéro-ligneux, jamais entre.*

*Sous-groupe I :* Présence de parenchyme palissadique.

*Type I a :* Attribué par Renault à *C. lingulatus* G. E. Feuille épaisse (1 à 1,5 mm), 15-20 faisceaux libéro-ligneux (de section circulaire) par centimètre; métaxylèmes centripète et centrifuge bien développés; certaines nervures dichotomes; épiderme inférieur à nombreux poils (*fig.* 1). Il me paraît douteux que cette structure corresponde à *C. lingulatus* G. E. : tout d'abord, cette espèce se caractérise par des nervures épaisses, irrégulières; entre celles-ci, d'autres plus fines, en nombre variable, sont presque toujours présentes. Or, sur cette coupe aucun tissu ne paraît susceptible de donner des épaississements en surface, sinon les faisceaux libéro-ligneux surmontés de massifs d'hypoderme. De plus, la cuticule des empreintes charbonneuses ([4]) montre des cellules tout à fait particulières ne pouvant être rapportées à aucun des types observés sur cette coupe.

*Sous-groupe II :* Absence de parenchyme palissadique.

*Type II a :* Feuille assez épaisse au centre (0,5 à 0,6 mm), de plus en plus fine vers les bords (0,1 mm), cuticule supérieure bien nette; faisceaux libéro-ligneux de section elliptique (30 à 40 par centimètre); dichotomie de certaines nervures; épiderme inférieur à nombreux poils (*fig.* 2).

2. Groupe des Duplicinervées : Anatomie foliaire caractérisée par la *présence d'un massif d'hypoderme interfasciculaire et l'absence de parenchyme palissadique.*

*Type III b : C. duplicinervis* G. E. Contrairement à ce que pensait Grand'Eury ([5]), il n'y a pas deux sortes de faisceaux libéro-ligneux dans cette coupe, mais une seule. Les faisceaux, coiffés de part et d'autre de massifs d'hypoderme, sont très saillants à la face inférieure. Entre eux,

se trouvent les massifs d'hypoderme médians, surtout développés à la face inférieure. 30 à 40 faisceaux libéro-ligneux par centimètre, avec métaxylèmes centrifuge et centripète bien visibles. De plus, le protoxylème subsiste à l'état de pointement sous le métaxylème centripète (*fig.* 3).

3. Groupe des Multinervées : Singularisé par la *présence de massifs d'hypoderme interfasciculaires, toujours en nombre supérieur à* 1.

*Type IV b : C. angulostriatus* G. E. [6]. *Trois massifs d'hypoderme entre deux faisceaux libéro-ligneux*, les médians plus développés, mais *ne se rejoignant jamais* (*fig.* 4).

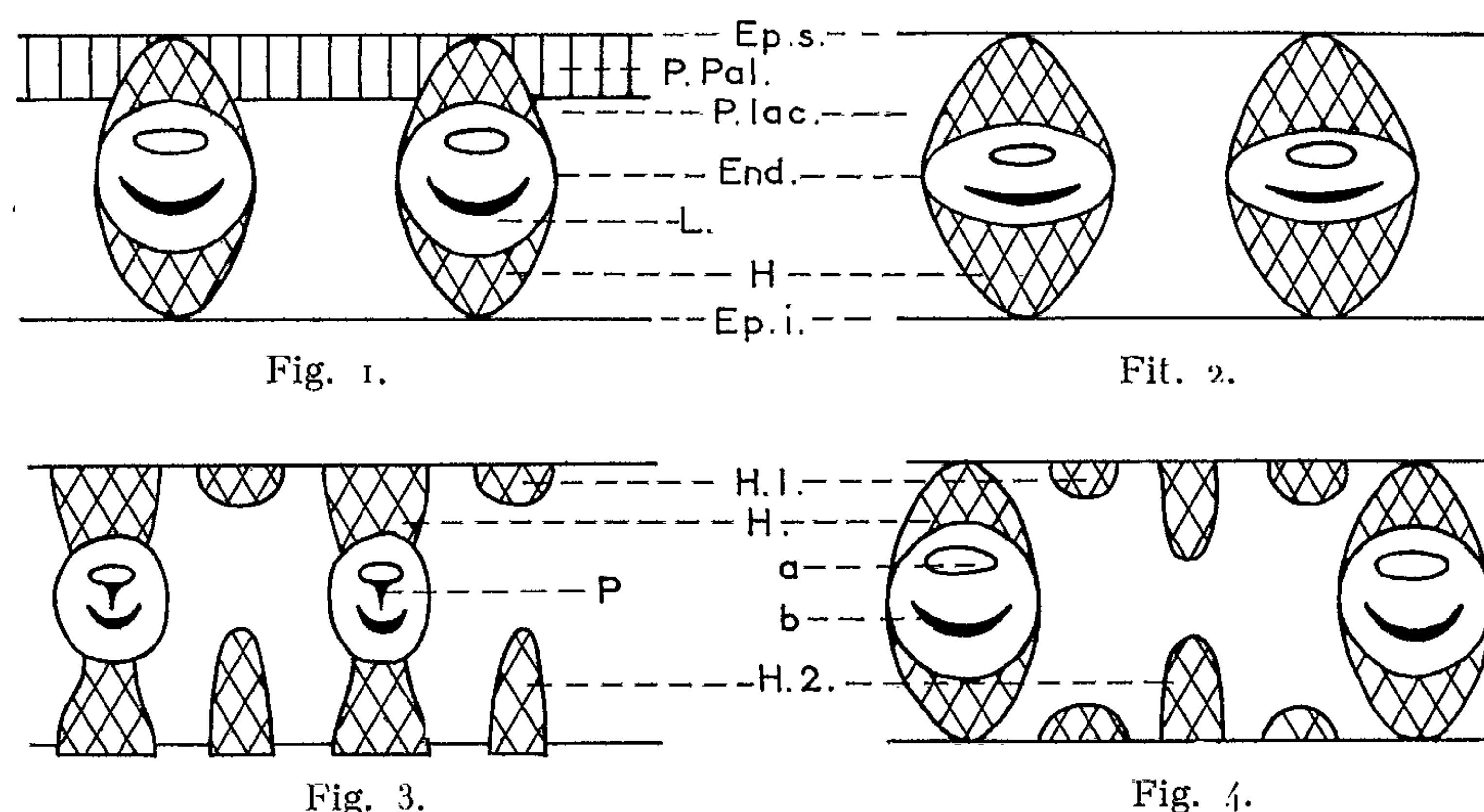



Fig. 1. Fit. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1 à 4. — Coupes transversales très schématisées de feuilles de Cordaïtes. Groupes des *Simplicinervées* (*fig.* 1 et 2), des *Duplicinervées* (*fig.* 3), des *Multinervées* (*fig.* 4).

Ep. s., épiderme supérieur; P. Pal., parenchyme palissadique; H., massif d'hypoderme fasciculaire; H. I., massif d'hypoderme médian; H. 2, massifs d'hypoderme situés de part et d'autre du massif médian; End., gaine de cellules endodermiques; P. lac., parenchyme lacuneux; *a.*, métaxylème centripète; *b*, métaxylène centrifuge; L., emplacement du liber; Ep. i., épiderme inférieur; P., pointement de protoxylème.

Les structures des feuilles de Cordaïtes nous apportent-elles des critères systématiques nouveaux? L'anatomie foliaire confirme une grande homogénéité de caractères, ce qui confère bien aux Cordaïtes une unité que leur morphologie et leur organisation florale impliquaient déjà.

Certains traits sont constants dans toutes les préparations étudiées [7] : présence d'une gaine de cellules endodermiques, à paroi épaisse autour des faisceaux libéro-ligneux dans lesquels se distinguent un métaxylème centripète évolué et un métaxylème centrifuge à trachéides de diamètre réduit, disposé en arc sous le précédent; le protoxylème ne subsiste qu'à l'état de traces (pointements sous ce métaxylème centrifuge). De part et d'autre des faisceaux, existe toujours un massif plus ou moins développé d'hypoderme sclérifié. Enfin l'épiderme inférieur est recouvert d'une cuticule assez épaisse.

Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de différences essentielles entre ces structures et celles de matériaux westphaliens ou d'autres provenances (Wespthalien belge; Stéphanien nord-américain).

D'autres aspects, d'importance moindre, présentent une certaine variabilité, ce qui laisse espérer leur utilisation en Systématique. Ainsi, l'existence ou non de parenchyme palissadique induit une variété d'écologie et de port. Chez les plantes actuelles — et probablement fossiles — une telle asymétrie implique des feuilles étalées. D'autres espèces, sans parenchyme palissadique, possèdent une cuticule également développée à chaque épiderme ainsi que des massifs sclérifiés abondants. Par comparaison avec les plantes actuelles offrant les mêmes homologies et adaptées à des conditions plus xérophytiques, cette disparition correspond, sans doute, à des feuilles dressées le long des rameaux.

Si la connaissance de structures foliaires de Cordaïtes précise déjà des diagnoses, les résultats ne sont entièrement satisfaisants que si sont établies les relations entre morphologie, nervation, caractères cuticulaires et anatomie, cas de *C. angulostriatus* G. E.

En l'état actuel, il est difficile d'être aussi formel pour toutes les Cordaïtes. Des recherches futures établiront d'autres rapports plus précis entre les caractères et une définition plus stricte des Cordaïtes d'après les feuilles.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) B. RENAULT, *Cours de Botanique fossile*, Masson, Paris, I, 1881.

(2) S. LECLERCQ, *Ann. Soc. géol. Belgique*, 51, 1927, p. 53-57; LEISMAN et HARMS, *J. Paléont.*, 35, n° 5, 1961.

(3) Nervation comprise ici dans un sens large et morphographique.

(4) CH. LEDRAN, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 653-656.

(5) C. GRAND'URY, *Flore Carbonifère du département de la Loire* (*Mém. Acad. Sc.*, 24, 1877).

(6) CH. LEDRAN, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 109, 1962 (sous presse).

(7) Elles proviennent toutes d'un matériel sclérifié d'âge stéphanien.

(*Laboratoire de Géologie houillère du B. R. G. M., Paris* et *Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Reims.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement de l'apex des rosettes flottantes et processus de ramification chez* Hydrocharis morsus-ranæ *L.* (*Hydrocharidacées*). Note (*) de M. **Jean Edme Loiseau** et Mme **Arlette Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'apex des rosettes printanières de l'*Hydrocharis morsus-ranæ* construit des feuilles alternes disposées le long de deux hélices foliaires. Les feuilles qui jalonnent l'une seule de ces deux hélices sont toutes pourvues de bourgeons axillaires. Le méristème axillaire naît dans l'apex principal lui-même où se met périodiquement en place un massif cellulaire volumineux : ensemble comprenant à la fois la nouvelle feuille de la rosette et son méristème axillaire.

La Morène forme, au printemps, des rosettes flottantes dont les feuilles à limbe orbiculaire sont pourvues d'un long pétiole adhérant à la base à deux stipules membraneuses. Ces rosettes, fixées durant les mois d'avril et de mai, montrent une phyllotaxie alterne (*fig.* 1) : le long de l'axe s'insèrent successivement une feuille axillant un bourgeon (*fig.* 1, $F_{n-5}$ et $Ax_{n-5}$), une feuille sans production axillaire (*fig.* 1, $F_{n-4}$), puis une nouvelle feuille avec bourgeon axillaire (*fig.* 1, $F_{n-3}$ et $Ax_{n-3}$), etc. Les feuilles qui axillent un bourgeon (*fig.* 1, $F_{n-5}$; $F_{n-3}$; $F_{n-1}$) constituent une série hélicoïdale; les feuilles à aisselle vide (*fig.* 1, $F_{n-4}$; $F_{n-2}$; $F_n$) une deuxième série parallèle à la première.

La phyllotaxie des rosettes de l'*Hydrocharis* s'interprète au mieux à l'aide de deux hélices foliaires (*fig.* 1, $H_1$ et $H_2$) dont la présence est d'ailleurs confirmée par la disposition distique des deux premières pièces sur les rameaux axillaires (*fig.* 1, *voir* $Ax_{n-5}$). Les planches I et II témoignent de la structure et du fonctionnement du méristème apical des rosettes de Morènes, fixé durant les mois d'avril et de mai. La coupe transversale présentée par la figure 1 explicite l'orientation des sections longitudinales des planches I et II pratiquées selon le plan AB.

## EXPLICATION DES PLANCHES.

*Hydrocharis morsus-ranæ* L. : Sections longitudinales axiales selon AB (voir *fig.* 1 du texte). Fig. 1 à 4 : Évolution apicale durant un plastochrone, c'est-à-dire entre la surrection de $F_n$ et celle de $F_{n+1}$. Fig. 5 et 6 : Phase ultérieure du développement. *st*, stipules de même numéro d'ordre que celui des feuilles (G × 970.)

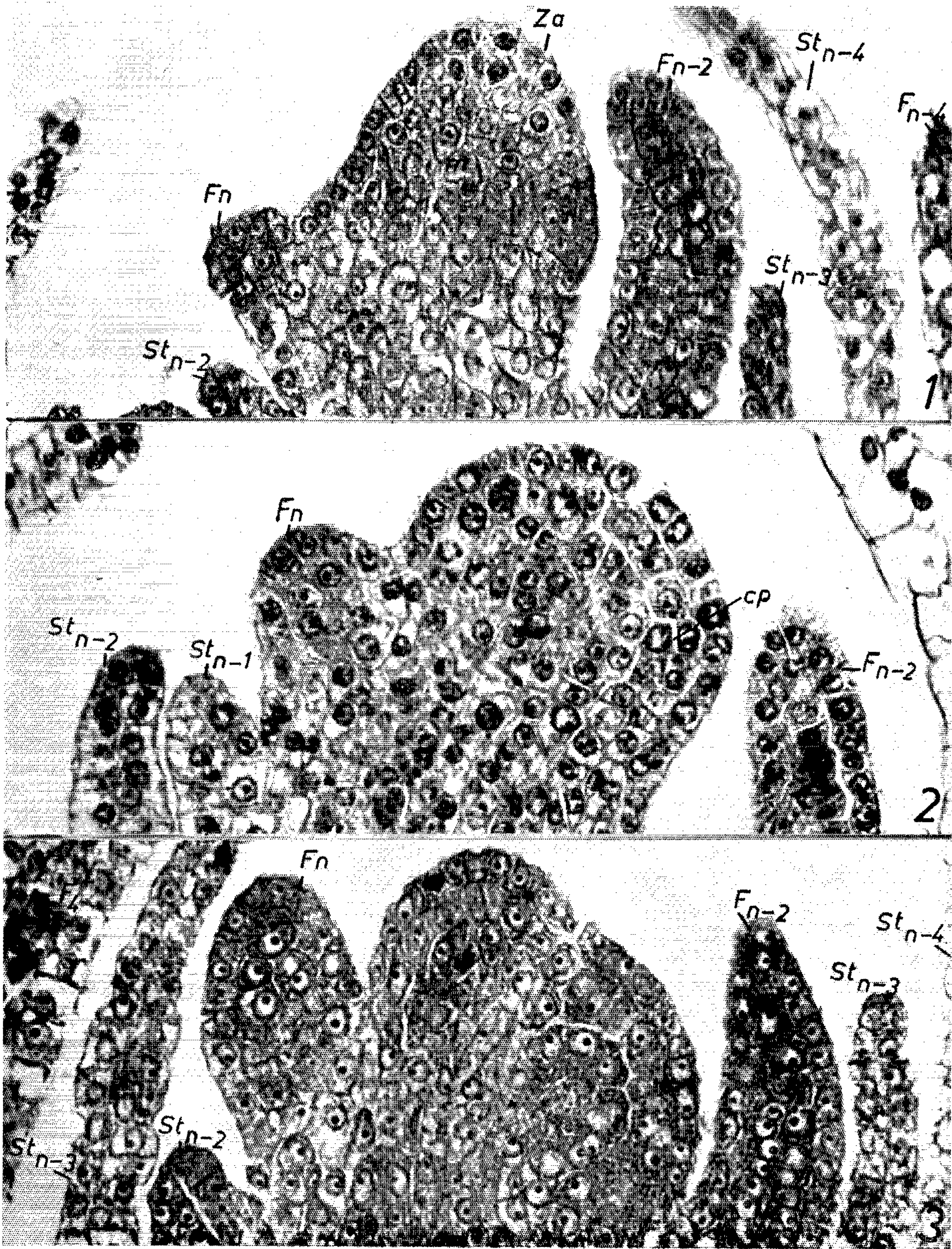
### Planche I.

Fig. 1. — Test de Brachet. Surrection de $F_n$; cellules superficielles de la zone axiale, *za*, moins riches en RNA que les cellules latérales; *m*, moelle.

Fig. 2. — Navachine-hématoxyline. Élargissement de l'apex; état cytologique uniforme.

Fig. 3. — Test de Brachet. Individualisation de deux protubérances, riches en RNA. *A gauche*, mitoses anticlines d'élargissement; *à droite*, massif cellulaire portant deux assises superficielles et des cellules centrales.

PLANCHE I.


Za
$St_{n-4}$
$F_{n-2}$
$F_{n-4}$
Fn
$St_{n-3}$
$St_{n-2}$
1
Fn
cp
$St_{n-2}$
$St_{n-1}$
$F_{n-2}$
2
Fn
$F_{n-2}$
$St_{n-4}$
$St_{n-3}$
$St_{n-2}$
$St_{n-3}$
3

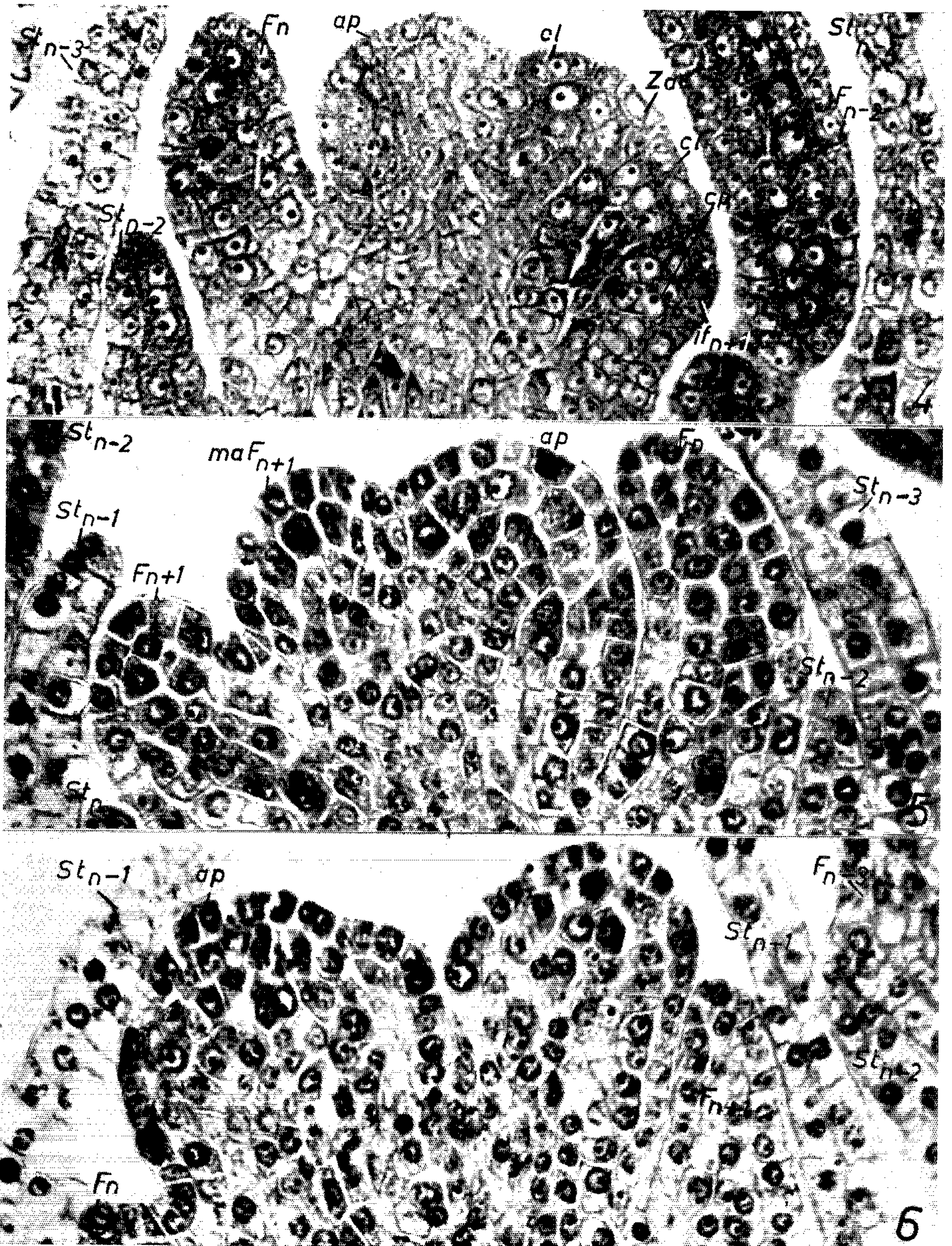

St n-3
Fn
ap
cl
Za
St n-2
F n-2
if n+1
4
St n-2
maF n+1
ap
Fn
St n-3
St n-1
Fn+1
St n-2
St n
5
St n-1
ap
Fn
St n-1
St n-2
Fn
6

PLANCHE II.

Fig. 4. — Test de Brachet. Zonation du massif cellulaire situé du côté de $F_{n-2}$. *za*, zone axiale; *cl*, cellules latérales soulevant par cloisonnements sous-épidermiques *cp*, l'initium de $F_{n+1}$; *ap*, reste de l'apex principal.

Fig. 5. — Navachine-hématoxyline. Surrection du primordium $F_{n+1}$. Individualisation de l'axillaire *ma* $F_{n+1}$; *ap*, apex principal.

Fig. 6. — Navachine-hématoxyline. Apex principal, *ap*, affirmant sa prééminence et méristème latéral croissant à l'aisselle de $F_{n+1}$.

L'apex de la planche I (*fig.* 1) (test de Brachet) est étroit et allongé. Il vient de former, à gauche, un très jeune primordium, $F_n$, inscrit le long de l'hélice $F_{n-4}$, $F_{n-2}$, $F_n$ (*fig.* 1). La section passe, à droite, par le bord de la feuille $F_{n-2}$, appartenant à la même hélice que $F_n$. Deux assises cellulaires axiales ont une très faible teneur en acides ribonucléiques (RNA), des flancs hauts et larges sont un peu plus riches en ces mêmes composés et montrent des noyaux à volumineux nucléoles; quelques cellules centrales construisent la moelle, *m*.

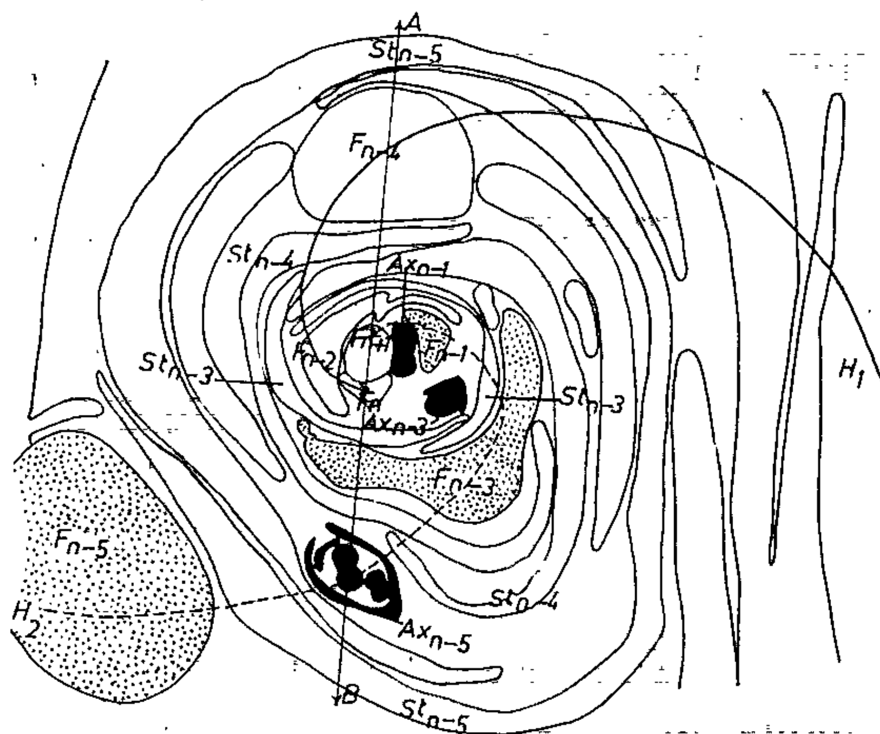



Fig. 1.

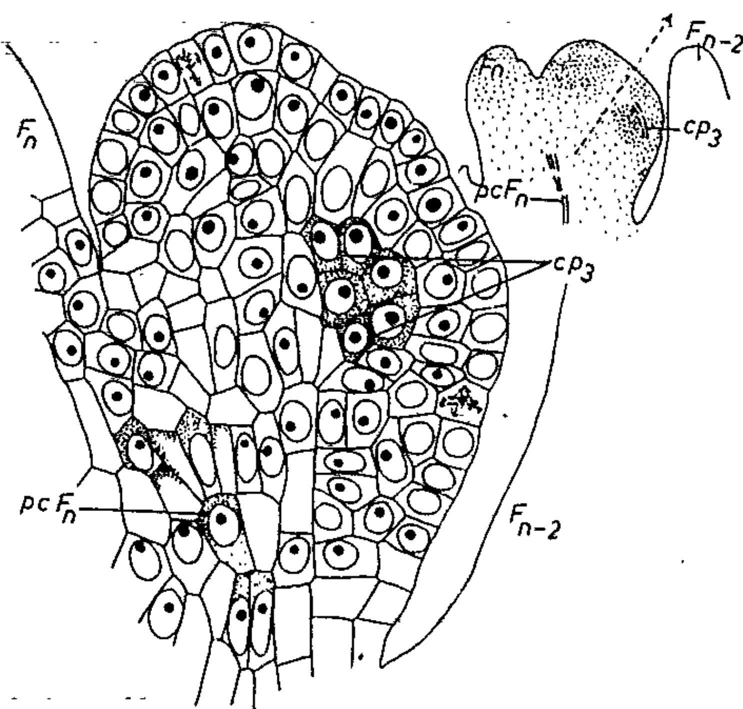



Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe transversale dans une rosette fixée en mai, chaque section de feuille comprend la section de la protubérance foliaire principale (notée $F_{n-5}$, etc.) et les sections de larges stipules contournés ($st_{n-5}$, etc.). $F_n$ est la dernière feuille formée. En pointillé, les feuilles possédant un bourgeon axillaire : $F_{n-5}$; $F_{n-3}$; $F_{n-1}$. En blanc, les feuilles dépourvues d'axillaires : $F_{n-4}$; $F_{n-2}$; $F_n$. En noir, les axillaires (G × 50.)

Fig. 2. — Section longitudinale passant dans le plan des feuilles $F_n$ et $F_{n-2}$. Les zones les plus riches en RNA ont été soulignées par un pointillé. Élargissement apical par des mitoses anticlines; cloisonnements péricIines de la 3e assise, $cp_3$, soulevant une protubérance unique donnant, peu après, un méristème axillaire et le futur initium foliaire de la rosette. (G × 302).

Tandis que la surrection du primordium $F_n$ se poursuit (*pl.* I, *fig.* 2, $F_n$) l'apex s'élargit par des divisions anticlines uniformément réparties et épaissit son flanc droit par des cloisonnements péricIines sous-épidermiques (*pl.* I, *fig.* 2, *cp*). L'état cytologique est alors uniforme; toutes les cellules apicales ont de gros nucléoles (*pl.* I, *fig.* 2). A ce stade, l'axe du méristème a oscillé vers $F_{n-2}$.

Peu après (*fig.* 2) l'apex individualise deux foyers basophiles, séparés par une zone étroite dont les cellules allongées se montrent pauvres en RNA, après le test de Brachet. On remarque, sur le flanc droit, des cloisonnements périclines de l'assise de rang 3 (*fig.* 2, $cp_3$) localisés à des cellules très riches en RNA cytoplasmiques et à gros nucléoles.

L'apex offre bientôt (*pl.* I, *fig.* 3) l'image d'une dichotomie. Deux protubérances se dessinent, en effet; l'une, étroite, à l'aisselle de la feuille $F_n$, s'élargit déjà par des mitoses anticlines; l'autre, plus large, montre très nettement deux assises superficielles et des cellules centrales, toutes très riches en RNA après le test de Brachet.

Plus tard (*pl.* II, *fig.* 4) une zonation se dessine sur la protubérance située à l'opposé de la feuille $F_n$. Une zone axiale, *za*, de quelques cellules en section, faiblement basophile, contraste très vivement avec des cellules latérales, *cl*, offrant une très vive affinité pour la pyronine. A droite (*pl.* II, *fig.* 4), les cellules latérales ont déjà soulevé, par des cloisonnements périclines sous-épidermiques, *cp*, au niveau de cellules dont la teneur en RNA est spécialement élevée, le futur initium foliaire de la rosette, $iF_{n+1}$.

Peu après (*pl.* II, *fig.* 5) tandis que l'apex principal *ap*, commence à affirmer à nouveau sa prépondérance, le méristème axillaire, *ma* $F_{n+1}$, s'individualise à l'aisselle du dernier primordium formé $F_{n+1}$. Ultérieurement (*pl.* II, *fig.* 6), le méristème principal de la rosette, *ap*, se reconnaît plus aisément et la ramification nouvellement créée devient nettement latérale et moins importante que l'axe principal.

Les processus que nous venons de décrire se répètent périodiquement avant et pendant la mise en place des feuilles de rang pair ou de rang impair (*fig.* 1 et planches), c'est-à-dire le long de l'une ou de l'autre hélice foliaire suivant les individus.

Des cloisonnements périclines profonds (*fig.* 2, $cp_3$) mettent donc périodiquement en place, sur l'un des flancs de l'apex principal, un massif cellulaire unique, d'abord uniformément riche en RNA, ensemble du méristème axillaire et de la feuille axillante. La dualité de la protubérance ainsi créée se reconnaît lors du soulèvement de l'initium de la feuille axillante. Au cours de la croissance ultérieure, l'axe principal affirme à nouveau sa prééminence.

Le mode de ramification de l'*Hydrocharis* rappelle celui du *Vallisneria* étudié par Bugnon et Joffrin ([1]). Chez *Hydrocharis* le méristème axillaire se ramifie très tôt à son tour (*fig.* 1, $Ax_{n-3}$ et axillaire de la feuille $F_{n-1}$) avant même l'initiation de feuilles. Le devenir des axillaires sera ultérieurement précisé.

Ainsi, dans les rosettes flottantes de l'*Hydrocharis morsus ranæ*, la ramification axillaire est fortement anticipée. Le méristème axillaire, très volumineux, s'individualise aux dépens de l'apex principal en même temps que la feuille axillante, ce qui confère au sommet végétatif l'aspect d'une dichotomie. Mais la direction d'élongation de l'apex nouvellement mis

en place devient rapidement différente de celle de l'axe dont la prééminence se rétablit aussitôt.

Par ces caractères, la ramification de l'*Hydrocharis* témoigne d'une accélération ontogénique et non d'un processus de dichotomie.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) F. BUGNON et M. JOFFRIN, *La ramification des* Vallisneria (*Mém. Soc. Bot. France*, 1962, p. 61-72).

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la fécondation* in vitro *chez le* Nicotiana tabacum *L.* Note (*) de M. **Hubert-Louis Dulieu**, présentée par M. Roger Heim.

Il est possible de provoquer la formation d'un fruit contenant des graines viables en pollinisant *in vitro* l'ovaire excisé de Tabac, prélevé avant l'anthèse. Plusieurs graines germent *in situ* et celles-ci, comme les embryons, se développent en plantules normales après repiquage séparé. Il est utile de pouvoir suivre de cette façon le processus de la fécondation chez les végétaux, dans le but de remplacer la caryogamie par un stimulus encore inconnu qui donnerait naissance à une génération parthénogénétique haploïde.

On sait que les exigences des jeunes embryons sont satisfaites si le milieu de culture contient du lait de coco non stérilisé à l'autoclave et du sucre en concentration assez élevée (4 à 8 %). Il devient, cependant, très difficile de conduire à maturité des proembryons qui n'ont pas encore atteint le stade « cœur » [(1), (2)].

Dans nos premiers essais, nous sommes parti d'ovules avec proembryons de 150 μ de diamètre; 1 à 2 ovules sur 20 se sont développés. Ils ont produit des embryons plus grands que la normale (400 μ). Mais leurs cotylédons sont hypertrophiés et chlorophylliens avant même d'être sortis du spermoderme; la radicule a un aspect translucide. Le milieu de culture contenait une solution minérale de base et des vitamines du groupe B, 4 % de saccharose et 20 % de lait de coco filtré.

Sur un autre milieu, contenant en plus de la cinétine ($5.10^{-7}$) et de l'acide indolacétique ($10^{-6}$), nous avons tâché de cultiver des ovules provenant d'ovaires dont la pollinisation s'était produite de 1 à 7 jours plus tôt. Mais aucun de ces délais n'a été suffisant.

D'autre part, les ovaires cultivés sur un milieu semblable 4 jours après la pollinisation ne croissent pas en volume. Certains de leurs ovules se développent bien : après 15 jours, ils contiennent des embryons normalement constitués mais plus gros que la normale. Ils ont donné des plantules après avoir été excisés et repiqués sur un milieu simple.

Nitsch (3) a pu obtenir *in vitro* des fruits de tomates produisant des graines viables. Le milieu de culture contient des sels minéraux et du saccharose. Mais il faut que les fleurs aient été pollinisées et qu'elles soient excisées de la plante un certain temps après la fécondation. Si l'excision a lieu avant la pollinisation, les ovaires se développent à condition que le milieu de culture contienne des substances de croissance; il ne s'agit alors que d'un développement parthénocarpique.

Johri et Seghal (4), ont utilisé différentes substances pour cultiver les ovaires d'*Anethum graveolens* L. : l'hydrolysat de caséine, l'extrait de levure, le lait de coco, la cinétine et l'acide indolacétique, en diverses combinaisons. Mais il faut que la fécondation ait eu lieu pour qu'il y ait formation du fruit.

La culture d'ovaires paraît donc plus prometteuse que la culture d'ovules pour arriver à reproduire *in vitro* le développement de l'embryon depuis et y compris la fécondation. Mais plusieurs étapes qui n'existent pas chez les animaux et les végétaux inférieurs viennent augmenter encore les difficultés. Entre autres, les deux gamètes mâles sont formés dans le tube pollinique. La germination du pollen est inévitable pour que soit assurée la fécondation; il est donc préférable de conserver sur l'ovaire le stigmate et le style, qui sont, pour les gamètes, la voie la plus sûre d'arriver aux ovules.

Nous avons alors procédé de la façon suivante : les fleurs de *Nicotiana tabacum* L. sont prélevées peu avant l'anthèse. Elles sont trempées rapidement dans l'alcool à 70° et désinfectées dans une solution d'hypochlorite de calcium à 50 g/l. Elles sont ensuite lavées à l'eau stérile. Il est nécessaire de laisser l'extrémité de la fleur contenant le stigmate hors du désinfectant et hors de tout liquide pour éviter la dissolution du nectar et le dessèchement du stigmate.

Si toute la fleur est mise en culture, sauf le calice, il peut y avoir un certain développement de l'ovaire et de quelques ovules, à condition que les organes tels que les étamines et le stigmate aient été protégés lors de la désinfection. Les ovules qui ont crû possèdent ordinairement un embryon.

Au stade suivant de l'expérience, nous avons dégagé l'ovaire de la fleur en évitant les blessures du péricarpe, du style et du stigmate et en laissant un court pédicelle. La mise en culture est faite dans des tubes de $7 \times 1$ cm. La pollinisation peut avoir lieu, soit dès la mise en culture, soit le lendemain, au moyen d'une aiguille montée portant un amas de pollen frais. Il est utile de veiller à ne pas disséminer le pollen ailleurs que sur le stigmate pour éviter les infections.

Le milieu de culture est le suivant :

Solution minérale de macroéléments d'Hildebrandt, Riker et Duggar [5].
Solution de microéléments de Heller [6].
Pantothénate de calcium : $10^{-6}$; acide nicotinique : $10^{-6}$; pyridoxine ($10^{-6}$); aneurine ($10^{-6}$); biotine ($10^{-8}$) et chlorhydrate de cystéine ($10^{-5}$).
Hydrolysat de caséine enzymatique (0,05 %).
Saccharose (4 %) et agar (12 %).

L'ovaire commence à grossir 3 à 4 jours après la pollinisation.

En fait, dans les conditions décrites, un ovule sur quatre paraît avoir été fécondé, ce qui ne signifie pas qu'il deviendra nécessairement une graine.

Les ovaires dont le volume s'est accru sans qu'il y ait des replis dans la paroi, ce qui est un indice de parthénocarpie et de mauvaise fécondation, peuvent être repiqués dans des tubes de $16 \times 2$ cm pour y continuer leur croissance.

Nous avons disséqué les ovaires dont la pollinisation avait eu lieu 40 jours plus tôt. Nous y avons recueilli 10 à 15 graines par ovaire. *Quelques-unes*

*d'entre elles ont germé à l'intérieur même des carpelles* [*voir* [7]]. Les jeunes plantules avaient une radicule allongée, d'une coloration blanc vitreux. Les plantules et embryons ont été repiqués sur un nouveau milieu de culture contenant de l'hydrolysat de caséine. Quelques-uns d'entre eux continuent leur croissance et mesurent, après 15 jours, 3 à 4 cm; ils ont deux à quatre feuilles et des racines ramifiées normalement.

Il est donc possible de féconder les ovaires de *Nicotiana tabacum* L. *in vitro* et de les cultiver jusqu'à l'obtention de plantules.

La méthode peut être applicable au cours des travaux sur les phénomènes d'hybridation, de stérilité et de génération sans fécondation. Il serait cependant nécessaire d'augmenter, par une meilleure pollinisation, le rendement en graines viables par ovaire fécondé qui n'est ici que de 7 à 10 ‰ et le nombre d'ovaires fécondés par rapport au nombre d'ovaires pollinisés qui approche de 50 % dans ces expériences.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) J. VAN OVERBEEK, M. E. CONKLIN et A. F. BLAKESLEE, *Amer. J. Bot.*, 29, 1942, p. 472-477.

(2) J. VAN OVERBEEK, R. SIU et A. J. HAAGEN-SMIT, *Amer. J. Bot.*, 31, 1944, p. 219-224.

(3) J. NITSCH, *Science*, 110, 1949, p. 449; *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 445; *Amer. J. Bot.*, 38, 1951, p. 566-577.

(4) B. M. JOHRI et C. B. SEGHAL, *Univ. of Delhi and U. N. Educ. Scient. and Cultural Organisation, Symposium on plant tissue and organ culture*, 1961.

(5) A. C. HILDEBRANDT, A. J. RIKER et B. M. DUGGAR, *Amer. J. Bot.*, 33, 1946, p. 591-597.

(6) R. HELLER, *Thèse*, Paris, 223 pages; *Ann. Sc. Nat. Bot. Biol. Vég.*, 14, 1953, p. 1-223.

(7) F. NYSTERAKIS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1004.

*(Laboratoire de Cytogénétique de l'Institut Carnoy, Université de Louvain.)*

ZOOLOGIE. — *La nature du premier diplosegment thoracique ou collum des Diplopodes*. Note (*) de M. **Jean-Marie Demange**, présentée par M. Louis Fage.

Le segment collaire, premier du tronc des Diplopodes, est un diplosegment incomplet dont le métamère antérieur a été annexé, partiellement, par la tête. La portion trachéo-sternale est encore visible sous forme d'une apophyse d'insertion musculaire. La musculature sternale est conservée. Les trois premières paires de pattes du thorax sont toutes des appendices antérieurs des diplosegments II, III et IV, comme le démontre la découverte de muscles sterno-dorsaux. Les quatre premiers diplosegments du corps constituent le thorax des Diplopodes.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons démontré la nature diplopodienne des segments thoraciques des Diplopodes et reconnu l'existence d'appendices vestigiaux, avec leur musculature particulière, en arrière des trois premières paires de pattes ambulatoires.

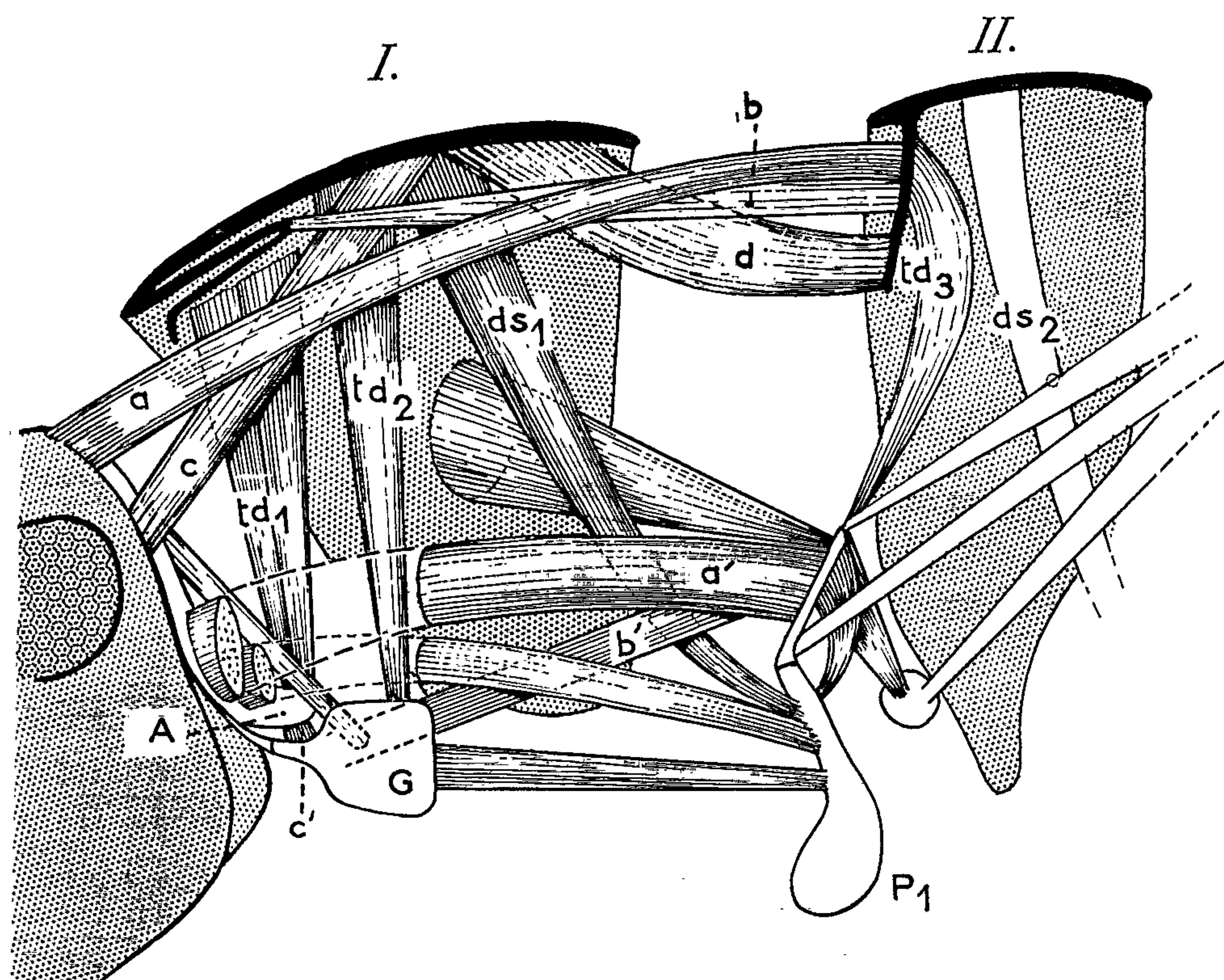
Le but de cette Note est d'apporter, à la lumière de données nouvelles, des compléments à l'hypothèse que nous avions émise [([1]), ([2])]. Nos recherches ont porté, particulièrement, sur les régions collaire et occipitale.

L'étude des gonopodes des Polydesmides (8e paire de pattes) nous a montré l'absence complète de muscles coxaux par suite de la fusion des hanches avec le sternite. En recherchant des cas analogues dans les pattes ambulatoires normales, nous nous sommes rendu compte qu'une rectification devait être apportée à l'homologation d'un muscle. Il existe, en effet, dans la première paire de pattes de certains Diplopodes, un faisceau musculaire reliant la base de la poche trachéenne au syncoxosternum ([2]). La troisième paire de pattes présentant un muscle identique, nous avions conclu à l'homologie de ces muscles et les interprétions comme des membres vestigiaux. Ceci est exact pour la patte 3 mais non pour la première, celle-ci étant dépourvue de muscles coxaux à l'inverse de la troisième paire de pattes, dont la musculature est complète. Le faisceau musculaire découvert dans la première paire de pattes est un vestige de la musculature coxale disparue dans cette même patte.

Dans ces conditions il y a lieu de préciser notre conception du thorax des Diplopodes, uniquement en ce qui concerne le collum et ses membres et d'indiquer l'emplacement des appendices.

Nous avons découvert récemment ([3]) l'existence de faisceaux musculaires, caractéristiques de pattes antérieure ou postérieure de diplosegment, attachés aux poches trachéennes des pattes. Précisons, à ce propos, que ces poches, organes respiratoires modifiés en puissants apodèmes musculaires sclérifiés, ont une origine essentiellement sternale. En effet, chez quelques Diplopodes, tout en restant semi-membraneuses ou sclérifiées et fonctionnelles, elles débouchent dans les sternites. Ce sont donc des invaginations sternales et les muscles qu'elles supportent sont particuliers et différents

de ceux qui s'attachent aux sternites proprement dits, surtout en ce qui concerne les faisceaux coxaux et trachéo-dorsaux. Nous distinguons, de ce fait, les muscles trachéo-sternaux, toujours présents, des sternaux souvent absents à l'exception des faisceaux dorso-sternaux *ds* que nous avons découverts (²). Ces derniers sont toujours présents dans le thorax; accessoirement, chez les *Callipus* ou les Iulides par exemple, ils subsistent sur des pattes beaucoup plus postérieures. Chez les Iulides, où les




deux paires de pattes d'un diplosegment sont soudées l'une à l'autre et font corps, toutes ensemble, avec l'anneau continu, ces faisceaux s'attachent, toujours, sur les pattes antérieures et aboutissent au diplosegment précédant celui auquel appartient l'appendice. Les trois premières paires de pattes en étant toutes pourvues, il s'agit donc de pattes antérieures de telle sorte que le diplosegment II porte la patte 1 et le vestige appendiculaire de la paire postérieure, le diplosegment III la patte 2 et le vestige appendiculaire, le diplosegment IV la patte 3 et le vestige. Tous ces diplosegments, y compris le collum, doivent être considérés comme thoraciques et non les trois premiers seulement.

La gula, avec ses muscles sterno-dorsaux est le trachéo-sternite du collum, mais celui-ci est-il un diplosegment ou un segment simple? Nous avions déjà dit [(¹), (²)] que nous croyions à l'origine double du collum mais il semble, d'après nos récentes recherches, qu'il s'agirait d'un diplosegment

incomplet, la partie antérieure du premier métamère étant annexée par la capsule céphalique. Il s'agit, pour s'en convaincre, d'étudier les musculatures longitudinales dorsale et ventrale du collum et du second diplosegment. On constate la présence de : *a.* une paire de longitudinaux diplosegment II — prophragma céphalique; *b.* une paire diplosegment II — bord antérieur replié du collum; *c.* une paire de faisceaux prophragma céphalique — dos du collum; *d.* une paire diplosegment II — collum. Ces séries semblent bien indiquer qu'on se trouve ici en présence de deux métamères distincts dont le premier est constitué par le mince territoire prophragmatique occipital et une partie antérieure du collum, le second par le reste du collum. Une coupe sagittale au niveau du prophragma montre bien d'ailleurs l'indépendance des faces antérieure et postérieure, la première étant céphalique, la seconde collaire. Les deux faisceaux traversant le collum, identiques aux longitudinaux des diplosegments, sont une indication, de la nature double du segment collaire. La musculature longitudinale ventrale est identique à la dorsale en ce sens qu'on retrouve les faisceaux traversant le collum *a'* ainsi que ceux décrits précédemment *b'* et *c'* mais les points d'insertion intermédiaires se placent sur la gula G au lieu du segment.

Si le territoire prophragmatique céphalique est un métamère ou tout au moins un fragment de métamère, que sont devenus les appendices? Ils ont disparu mais nous pensons reconnaître la région trachéosternale dans les apophyses inférieures A du prophragma servant d'assise à des longitudinaux ventraux et à des muscles $td^1$, identiques aux trachéodorsaux des autres pattes $td^2$ et $td^3$, aboutissant à la face dorsale du collum.

*En conclusion*, le premier segment visible du corps ou collum est un diplosegment incomplet constitué par le métamère postérieur et un fragment du métamère antérieur dont le reste, lui, est annexé par la tête. La région sternale du collum est conservée sous forme de gula, celle du premier métamère constitué par le prophragma qui n'a rien d'occipital mais est au contraire collaire, est représentée par les apophyses de ce prophragma.

Les trois premières paires de pattes ambulatoires et les sclérites, vestiges appendiculaires, qui leur sont annexés, appartiennent chacune à un diplosegment II, III et IV. Les quatre premiers segments visibles du corps sont les segments thoraciques.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) J. M. DEMANGE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2817.

(2) J. M. DEMANGE, *Bull. Mus. Hist. Nat.*, 34, 1962, p. 355-364.

(3) J. M. DEMANGE, *Ibid.* (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie, Arthropodes, du Muséum.*)

CYTOLOGIE. — *Étude des chromosomes humains au contraste de phase.* Note (*) de M. **Lucien Koulischer**, présentée par M. Robert Courrier.

Une étude microphotographique de chromosomes humains au contraste de phase de Heine a permis de mettre en évidence leur structure spiralée. En outre, un dédoublement des chromatides à la métaphase a pu être démontré dans les cultures qui ont été colchicinées. Il ne semble pas que ce dédoublement soit caractéristique de la métaphase, mais que dans une cellule bloquée à ce stade le chromosome continue sa division.

On sait que l'action de divers agents, tels le KCN, les vapeurs d'ammoniaque, l'eau chaude, permet de mettre en évidence la structure spiralée des chromosomes métaphasiques de certaines espèces animales et végétales ([1]). Ces traitements, en effet, auraient la propriété de « détendre » la spire fort contractée des chromosomes. D'autre part, quelques organismes présentent une division longitudinale des chromatides à la métaphase : on distingue au moins deux demi-chromatides, soit par l'observation directe, soit par l'interprétation des résultats obtenus après irradiation aux rayons X ([1]). Des études au microscope électronique ([2]) permettraient de compter un nombre beaucoup plus grand de subdivisions longitudinales de la chromatide, notamment dans les chromosomes géants de la Drosophile. Nous avons examiné la structure des chromosomes humains au microscope optique sans traitement préalable altérant la morphologie chromatidienne, comme le font les agents cités plus haut.

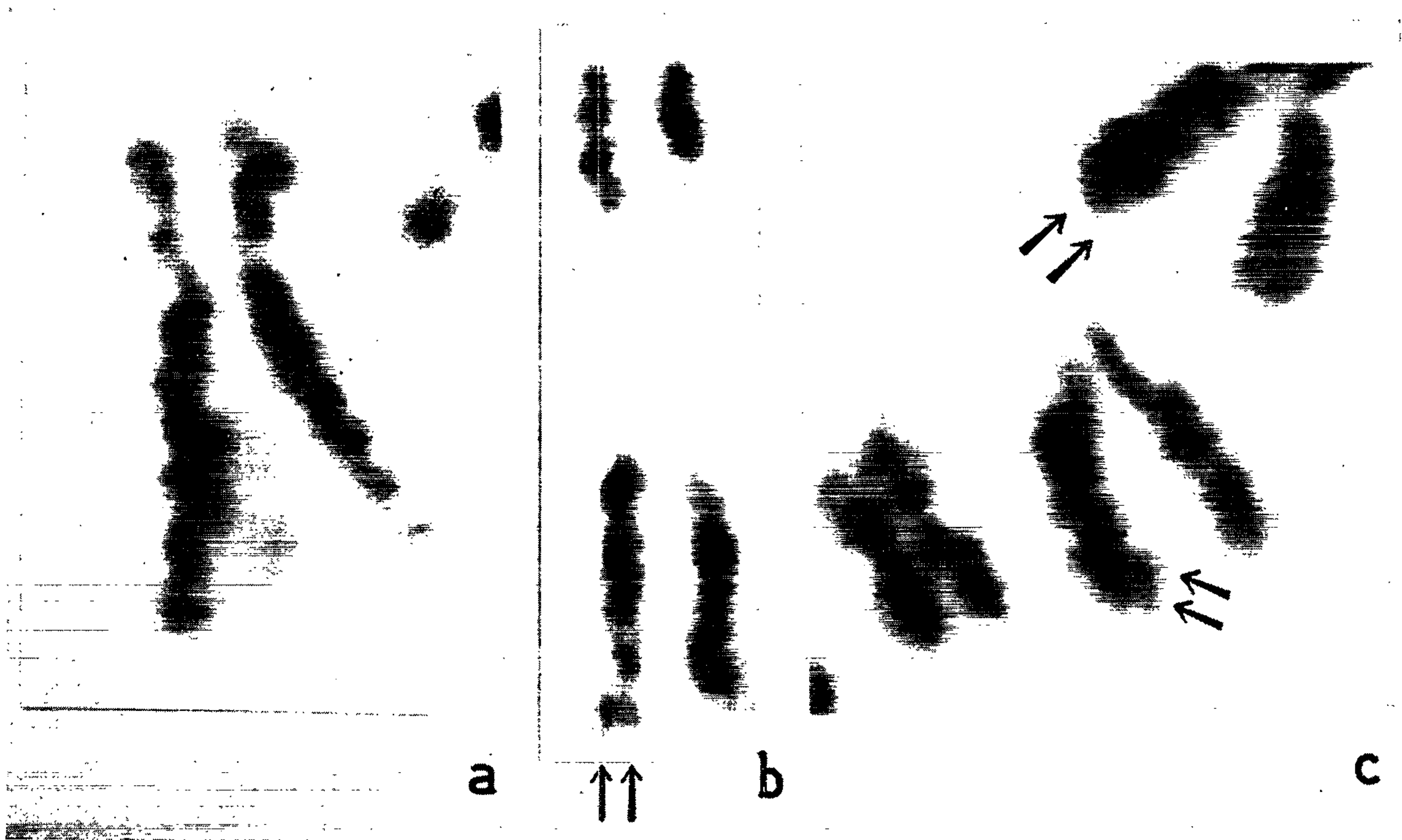
1. *Matériel et méthodes.* — Les chromosomes humains étudiés proviennent de préparations de routine pour l'étude du caryotype. Deux sortes de cellules ont été employées : des fibrocytes cultivés suivant la méthode de Lejeune et coll. ([3]), et des leucocytes cultivés suivant une méthode dérivée de Moorhead et coll. ([4]). Les fibrocytes ont été colorés avec du mélange de Feulgen inversé ([5]); ils avaient été placés en milieu hypotonique sans addition préalable de colcémide. Les leucocytes ont été colorés à l'orcéine acétique. Trois heures avant le traitement hypotonique, de la colcémide « Ciba » avait été ajoutée au milieu de façon à obtenir une concentration de 1 μg/ml. Les photographies ont été prises sur film « Gevaert Scientia 39 C 56 » en interposant un filtre orange. Le contraste de phase employé était celui de Heine.

Explication des figures.

Fig. *a*. — Structure spiralée simple d'un chromosome métaphasique humain provenant d'un fibrocyte non colchiciné.

Fig. *b*. — Dédoublement de l'extrémité distale d'une chromatide de leucocyte humain colchiciné. Les deux parties libres s'enroulent l'une autour de l'autre.

Fig. *c*. — Chromatides doubles de chromosomes très contractés par la colcémide.


a
b
c

2. *Résultats.* — *Les fibrocytes humains* montrent quelques mitoses dans lesquelles un ou deux chromosomes ont des spires particulièrement bien visibles (*fig. a*).

*Les leucocytes* ayant subi l'action de la colcémide présentent des images différentes. Les chromosomes sont plus ou moins contractés suivant les mitoses. Lorsqu'ils sont peu contractés, la portion distale par rapport au centromère apparaît dédoublée. Les deux extrémités libres semblent s'enrouler l'une autour de l'autre de façon à former une double hélice paranémique (*fig. b*). Lorsqu'ils sont très contractés, les chromosomes montrent des chromatides dédoublées sur toute leur longueur. Les extrémités distales sont distinctement séparées (*fig. c*).

3. *Discussion.* — Deux hypothèses au moins nous semblent plausibles pour expliquer ces faits :

— les chromosomes mitotiques se dédoublent pendant la métaphase, par séparation de deux bras chromatidiens enroulés l'un autour de l'autre en forme de spirale paranémique;

— le dédoublement observé n'est pas caractéristique de la métaphase. La colcémide bloque l'évolution de la mitose et la division des cellules, mais non la division des chromosomes. Dans les conditions normales, cette division chromosomique se produit sans doute après la métaphase.

Cette deuxième façon de voir nous semble meilleure. En effet, les chromatides de cultures non colchicinées ont une structure spiralée simple à la métaphase, tandis que les chromatides de cultures colchicinées ont une structure spiralée double.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) C. P. Swanson, *Cytology and Cytogenetics*, 1 vol., Englewood Cliffs, N. J., Prentice-Hall Inc., 1958.

(2) H. Ris, in *The Chemical Basis of Heredity* (1 vol.), édité par W. D. Mc Elroy et B. Glass, Baltimore, The John Hopkins Press, 1957, p. 23-69.

(3) J. Lejeune, R. Turpin et M. Gautier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 602.

(4) P. S. Moorhead, P. S. Nowell, W. J. Mellman, D. M. Battings et D. A. Hungerford, *Experimental Cell Research*, 20, 1960, p. 613-617.

(5) L. Koulischer et J. Mulnard, *Lancet*, 1, 1962, p. 917.

(*Laboratoire de Cytogénétique médicale,
Faculté de Médecine de l'Université Libre de Bruxelles,
97, rue aux Laines, Bruxelles, I.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Projections hétérosensorielles au niveau du cortex orbitaire.* Note (*) de MM. **Henri Korn**, **Richard Wendt** [1] et Mme **Denise Albe-Fessard**, présentée par M. Robert Courrier.

Au niveau du cortex orbitaire, des réponses à la stimulation vagale [[2], [3], [4]] et aux stimulations gustatives [5] ont été enregistrées. Ces faits joints aux résultats des stimulations pratiquées dans cette région [[6], [7]] ont conduit plusieurs auteurs à considérer cette zone corticale comme un cortex de projections intéroceptives. Est-ce véritablement son rôle ou bien doit-on le considérer comme une zone de convergence entre afférences hétérogènes et afférences intéroceptives? C'est ce point que nous avons tenté de résoudre.

Dans ce travail nous avons employé 48 chats, 45 anesthésiés au chloralose, 3 conservés éveillés sous anesthésie locale. L'étude a comporté des dérivations par macroélectrodes (38 chats) et par microélectrodes (10 chats). La région étudiée étant masquée par la paroi orbitaire, nous avons dû pratiquer l'ablation de celle-ci après ponction de la chambre postérieure de l'œil.

1° Dans une zone localisée du cortex orbitaire (*voir* schéma) là où des réponses à la stimulation vagale peuvent être aussi enregistrées, nous avons obtenu d'amples réponses à la stimulation électrique des téguments et aux stimulations visuelles (éclair) ou auditives (clic). Ces réponses existent chez l'animal éveillé comme chez l'animal sous chloralose.

La stimulation des téguments a montré que l'aire de réponse est bien distincte de l'aire S II voisine et que, d'autre part, le cortex orbitaire est un lieu de convergence d'afférences provenant de toutes les régions du corps (*fig.* 1). Le cortex orbitaire présente cependant une certaine somatotopie préférentielle, les membres antérieurs étant mieux représentés à l'avant, les membres postérieurs à l'arrière.

Les latences des activités évoquées sont en moyenne de 9 et 12,5 ms pour les membres antérieurs contra et homolatéraux, de 13,5 et 17 pour les membres postérieurs. Ces latences sont moins longues que celles observées au niveau du cortex non spécifique, plus longues que celles enregistrées au niveau de S I et S II. En outre, les réponses évoquées ne disparaissent pas lorsque la fréquence de stimulation est supérieure à 5 par seconde et ceci quel que soit le point d'application (homo ou contralatéral) du stimulus. L'ensemble de ces faits conduit à penser que la mise en jeu du cortex orbitaire n'est pas provoquée par des afférences conduites par le thalamus médian.

2° Lorsque nous avons recherché les voies de ces afférences somatiques, nous avons pu montrer qu'elles passent selon toute probabilité par la région

du noyau ventral postérieur. En effet la stimulation de cette zone thalamique, et celle-la seulement, provoque dans le cortex orbitaire des réponses à courte latence (*fig.* 1 A).

D'autre part, le blocage électif et réversible d'un seul noyau ventral postérieur nous a montré que les afférences provenant d'un membre

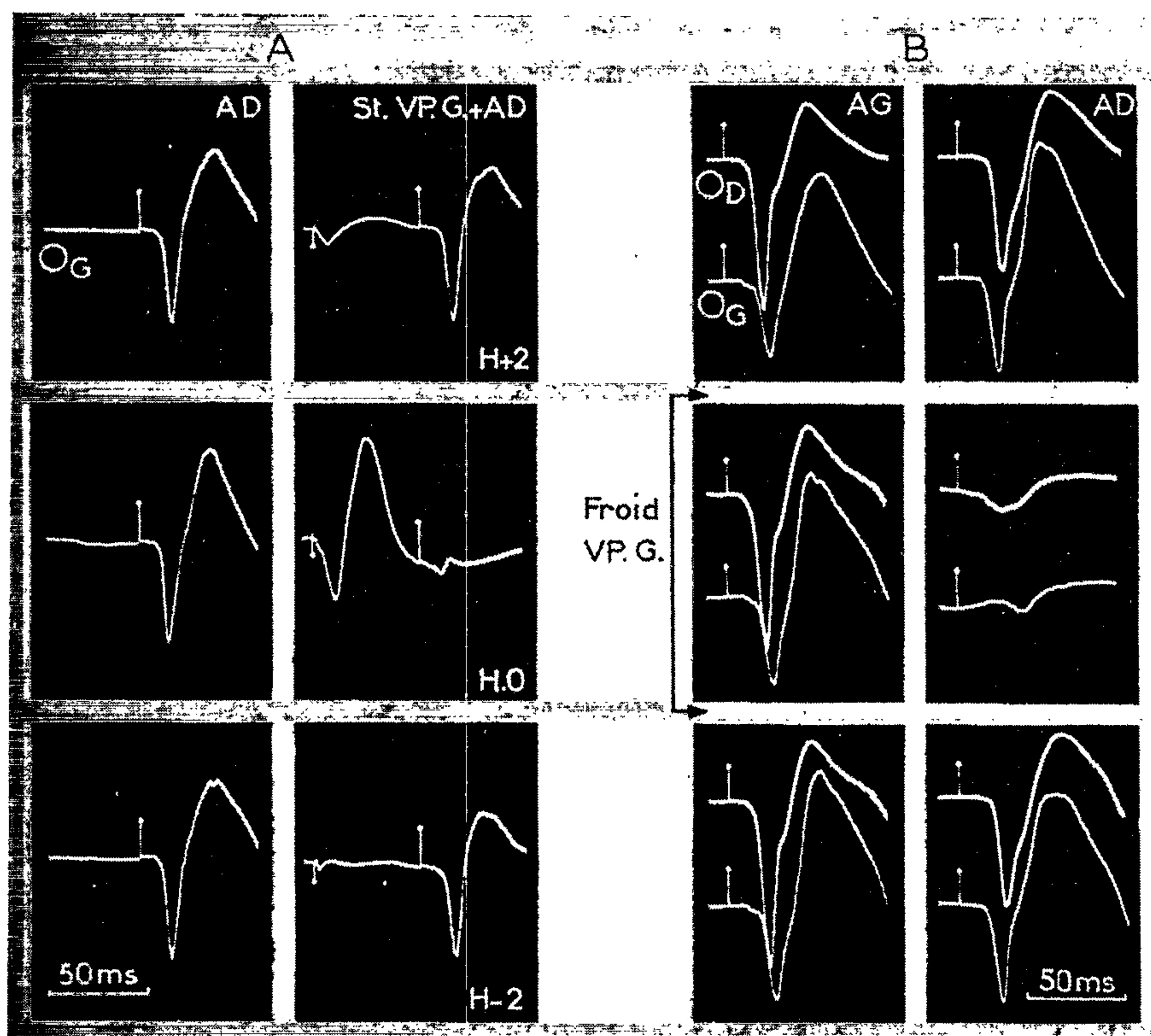



Fig. 1.

A. Enregistrement au niveau du cortex orbitaire gauche (OG) : *à gauche*, stimulation du membre antérieur droit (5 V, 0,2 ms); *à droite*, la même stimulation est précédée par une stimulation dans la région du noyau ventral postérieur gauche (2 V, 0,2 ms) aux niveaux indiqués *en bas à droite*.

On voit que la stimulation intrathalamique ne provoque qu'en H = 0 (là où des grandes réponses sont normalement recueillies par stimulation des membres contralatéraux) : 1° l'apparition d'une réponse évoquée corticale à courte latence; 2° l'occlusion de la réponse évoquée corticale à la stimulation du membre contralatéral.

B. Enregistrement sur les cortex orbitaires droit et gauche (OD, OG) des réponses évoquées par stimulation des membres antérieur gauche (*colonne de gauche*) et antérieur droit (*colonne de droite*) : *en haut*, réponses témoins; *au milieu*, le refroidissement temporaire du noyau ventral postérieur gauche ne supprime que les réponses à la stimulation du membre contralatéral, et ceci sur les deux cortex; *en bas*, récupération complète après l'arrêt du refroidissement.

atteignent les deux cortex orbitaires après avoir relayé dans le VP contralatéral au membre stimulé (*fig.* 1 B) (la voie ipsilatérale emprunte donc obligatoirement un relais supplémentaire que nous devrons déterminer).

3° Les convergences que nous avions observées en macroélectrodes ont été retrouvées à l'échelle unitaire. Sur 70 cellules étudiées, 33 seulement ont pu être entraînées par la stimulation électrique des téguments. 16 présentaient des réponses pour des stimulations portées sur les quatre membres; 9 ne répondaient qu'à la stimulation de deux membres symétriques, 3 pour une moitié du corps, et 5 somatotopiquement pour une région d'un membre.

Les stimulations naturelles capables d'entraîner une unité n'ont pu être déterminées jusqu'à présent que pour 17 cellules.

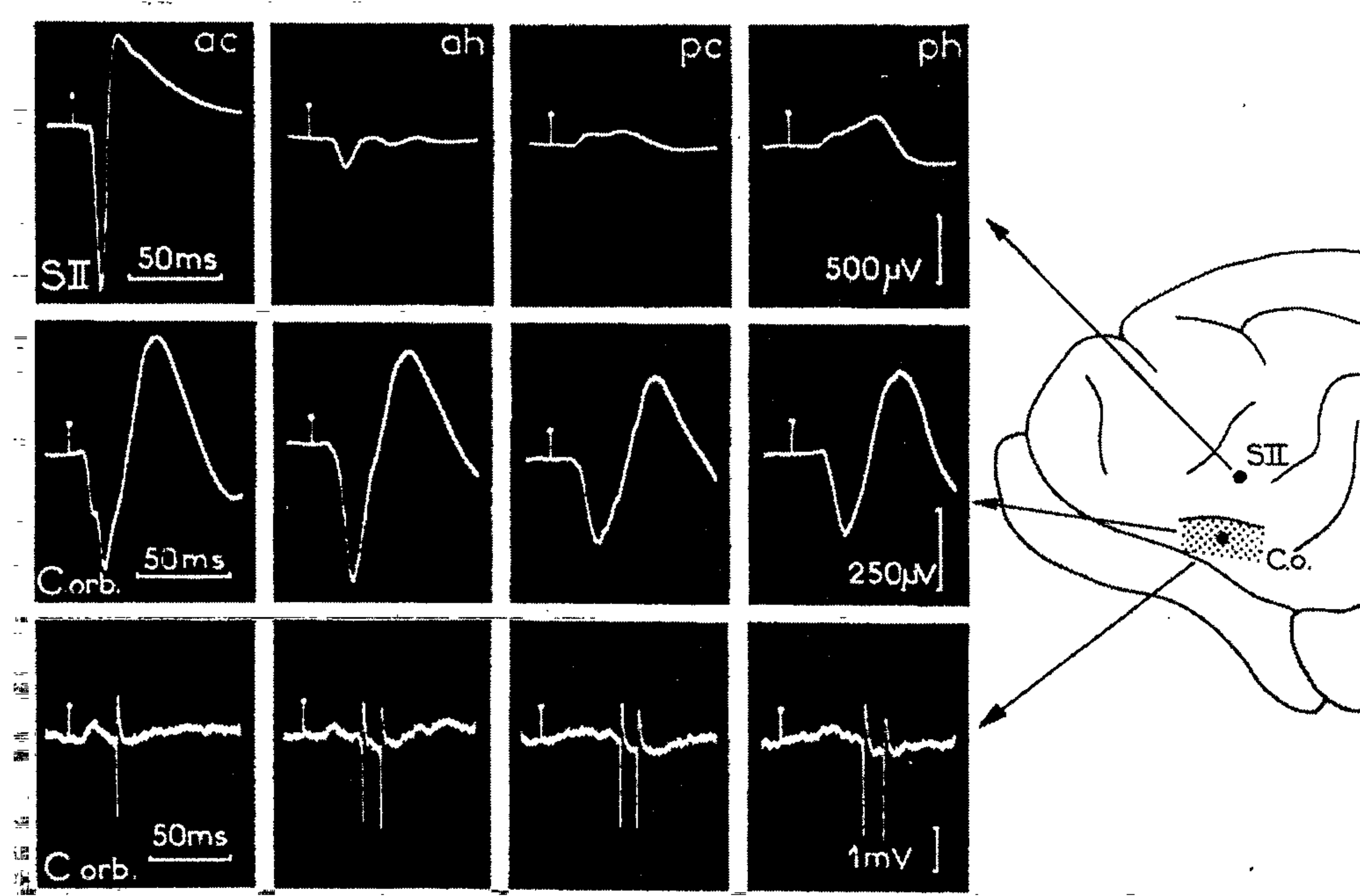



Fig. 2. — Comparaison des réponses obtenues par enregistrement en macroélectrodes sur l'aire S II (*rangée du haut*) et sur le cortex orbitaire (*rangée du milieu*).
*En bas*, dérivation extracellulaire par microélectrodes d'une cellule du cortex orbitaire. La zone pointillée indique la région du cortex orbitaire étudiée.
Remarquer la convergence au niveau du cortex orbitaire des influx.

Aucune d'entre elles n'a pu être activée par stimulation tactile légère. Seules des compressions sur les muscles, des torsions ou des pincements au niveau des téguments et des capsules articulaires et du périoste se sont montrées efficaces; 3 cellules enfin ont été activées par une brûlure cutanée localisée.

*En conclusion*, la représentation orbitaire est plus qu'une simple représentation intéroceptive. Il convient cependant de vérifier si les stimulus nociceptifs, qui semblent surtout efficaces à ce niveau, ne le sont pas dans certains cas par l'intermédiaire d'une réaction végétative, secondaire à la stimulation.

(*) Séance du 1er avril 1963.
(1) Boursier du National Institute of Mental Health (U. S. P. H. S.).
(2) P. Bailey et F. Bremer, *J. Neurophysiol.*, 1, 1938, p. 405.
(3) P. Dell et R. Olson, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1084.
(4) J. Siegfried, *Helv. Physiol. Acta*, 19, 1961, p. 269.
(5) H. D. Patton et V. E. Amassian, *J. Neurophysiol.*, 15, 1952, p. 245.
(6) B. R. Kaada, *Acta Physiol. Scand.*, 24, suppl. 83, 1951.
(7) W. R. Hess, K. Akert et D. A. Mc Donald, *Brain*, 75, 1952, p. 244.

ENDOCRINOLOGIE. — *Comportement en culture organotypique des cellules de l'hypophyse de la Truite.* Note (*) de Mlle **Bridget I Baker**, présentée par M. Robert Courrier.

La culture organotypique, sur milieu anhormonal, de l'hypophyse de la Truite est effectuée pendant 6 à 14 jours. Plusieurs types cellulaires subissent, dans ces conditions, d'importantes transformations. Les cellules du lobe intermédiaire présentent une dégranulation complète et leur noyau devient plus lobé. Les cellules érythrosinophiles du lobe antérieur s'allongent et deviennent plus ou moins dégranulées. Leurs granules et leur noyau migrent vers la périphérie des follicules. Les cellules amphophiles du lobe antérieur présentent une condensation des granules à un des pôles de la cellule. Dans la neurohypophyse les pituicytes semblent activés. La signification de ces résultats est discutée.

Bien que les recherches relatives au contrôle hypothalamique de l'hypophyse chez les Tétrapodes soient nombreuses, il existe encore peu d'informations bien précises sur cette question chez les Téléostéens. Nous avons abordé ce problème par la méthode de culture d'organes. Les données sur le comportement de l'hypophyse des poissons en culture sont rarissimes et anciennes ([1]). Une étude préliminaire a donc été faite à partir de l'hypophyse de la Truite cultivée *in vitro* sans hypothalamus, sur milieu anhormonal.

Des truites (*Salmo fario*) de trois stades de développement ont été utilisées pour ce travail :

*a*. 9 truites mûres prises en novembre vers la fin de leur 2e année.

*b*. 9 truites immatures prises en novembre vers la fin de leur 2e année.

*c*. 12 truites immatures prises en décembre vers la fin de leur 1re année.

Les hypophyses sont prélevées dans des conditions aseptiques et divisées en deux dans le plan sagittal; une moitié d'hypophyse, qui servait de témoin, est fixée tout de suite; l'autre moitié est mise en culture suivant la méthode de culture d'organes de Wolff et Haffen ([2]) sur milieu naturel anhormonal. Après avoir essayé plusieurs milieux, nous avons adopté pour nos expériences la composition suivante :

— gélose (1 % d'agar-agar dans le liquide de Gey) : 9 gouttes;

— extrait d'embryon de poulet (7 jours) non dilué : 6 gouttes;

— solution retard de pénicilline-G (Specia) : 1 goutte.

Les hypophyses sont cultivées pendant 6 jours à 17-19°C. En outre, les hypophyses de quatre truites d'un an ont été cultivées pendant deux semaines.

Les cellules de l'hypophyse de la Truite, comme chez la plupart des Téléostéens, sont groupées en régions assez distinctes qui sont toutes pénétrées par la neurohypophyse. La partie postérieure (méta-adénohypophyse selon plusieurs auteurs) se compose de cellules colorées plus ou moins intensément en pourpre après le tétrachrome de Herlant et en gris noir après l'hématoxyline au plomb de Mc Conaill. Cette partie de

l'hypophyse a été homologuée à la *pars intermedia* des tétrapodes et l'on a donc suggéré que ces cellules produiraient l'intermédine. Nous avons d'ailleurs constaté ([3]) des modifications de ces cellules chez des Poissons maintenus sur des fonds noirs ou blancs. La partie antérieure de l'hypophyse, probablement homologue de la pars distalis des vertébrés supérieurs, comprend les régions rostrale (pro-adénohypophyse) et caudale (méso-adénohypophyse).

La pro-adénohypophyse contient deux espèces de cellules : d'une part les érythrosinophiles, qui sont groupées en follicules et d'autre part une couche de cellules amphophiles, interposées entre les acidophiles et la neurohypophyse, et colorées en pourpre par le tétrachrome de Herlant et gris noir par l'hématoxyline au plomb. Les fonctions de ces cellules sont encore inconnues [Olivereau ([4]) a suggéré chez l'Anguille que les érythrosinophiles sont peut-être les cellules à prolactine]. La méso-adénohypophyse renferme des acidophiles orangeophiles et plusieurs formes de cellules cyanophiles PAS et AF-positives. Ces cellules sont le siège des activités gonadotropes et thyréotropes ([5]) mais il n'est pas encore possible, chez la Truite, de différencier clairement les cellules thyréotropes des cellules gonadotropes.

L'hypophyse supporte très bien la mise en culture sur le milieu indiqué; les cellules gardent leur localisation topographique et l'on ne rencontre que très rarement des cellules nécrotiques au centre de la culture.

Plusieurs types cellulaires subissent, en culture, des modifications constantes et bien définies. Les érythrosinophiles présentent une migration très caractéristique des granules vers la périphérie des follicules, c'est-à-dire dans la région cellulaire comprise entre le noyau et la base de la cellule au contact d'un capillaire sanguin. Il y a en outre une disparition des granulations totale pour les hypophyses de jeunes truites, moins intense pour les glandes provenant de truites sexuellement mûres. Les noyaux se déplacent également vers la périphérie des follicules et les cellules s'allongent, mais ne semblent pas nettement hypertrophiées. Il est trop tôt pour interpréter ces modifications mais il est intéressant de rappeler, d'une part que selon Olivereau ces cellules élaborent peut-être la prolactine et, d'autre part que la culture de l'hypophyse du Rat et de l'Homme ([6]) stimule l'activité des cellules érythrosinophiles à prolactine et entraînent leur dégranulation. Les amphophiles de la pro-adénohypophyse subissent, pareillement, une forte migration des granulations vers le pôle touchant la neurohypophyse. Cependant, il n'y a pas ici de dégranulation mais, au contraire, une accumulation des grains qui forment des amas compacts persistants même après deux semaines de culture. Étant données la condensation et la persistance des granulations, il semble que l'activité excrétrice de ces cellules soit inhibée *in vitro*.

Les cellules de la pars intermédia subissent une dégranulation complète après 6 jours de culture, même quand elles étaient fortement granulées

au moment de leur explantation. Le cytoplasme renferme souvent de petites vacuoles et les noyaux prennent une forme plus lobée et irrégulière; suivant les individus, les cellules ou bien ne changent pas de taille, ou bien deviennent plus petites. Ces modifications suggèrent probablement une excrétion rapide d'hormone. Il faut cependant effectuer maintenant des tests biologiques afin d'identifier cette hormone et d'établir si sa synthèse se poursuit *in vitro*. Rappelons que des lésions hypothalamiques chez les Amphibiens ([7]) et le Dipneuste *Protopterus* ([8]), aussi bien que des cultures d'hypophyse de Rat ([9]) entraînent une stimulation de l'excrétion et de la production d'intermédine par les cellules du lobe intermédiaire.

Le comportement des cellules orangeophiles et des cyanophiles de la méso-adénohypophyse n'est pas facile à interpréter. Les acidophiles orangeophiles subissent fréquemment une régression : réduction du volume cytoplasmique et du volume nucléaire, diminution de la densité des granulations. Les cyanophiles sont plus rarement dégranulées et présentent des modifications cytoplasmiques intéressantes, variables avec chaque type cellulaire. Leur analyse demande d'abord une identification exacte de ces types cellulaires dans l'hypophyse non cultivée.

Enfin, il est intéressant de noter que les pituicytes semblent toujours fortement stimulés, surtout chez les jeunes truites; leurs noyaux deviennent souvent très grands avec des incisures et un nucléole gros et réfringent. La signification de ce phénomène nous échappe pour le moment.

Chez les Téléostéens, la neurohypophyse pénètre à l'intérieur de l'adénohypophyse; il est donc impossible de séparer ces deux régions avant la mise en culture. Des traces de neurosécrétat se retrouvent même après deux semaines de culture. En conséquence il n'est pas encore possible de conclure que les modifications observées résultent de la supression de l'hypothalamus; il sera nécessaire pour cela de mettre en culture l'hypophyse avec l'hypothalamus.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) M. R. Lewis et P. S. Mac Neil, *Mount Desert Island Biol. Lab. Bull.*, 37, 1935, p. 14.
([2]) E. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.
([3]) B. I. Baker, *Thèse de Ph. D.* (Londres), 1962.
([4]) M. Olivereau, *Biologie Médicale*, 51, 1962, p. 172.
([5]) M. Olivereau, *Ann. Inst. océanogr.*, 29, 1954, p. 96.
([6]) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4083.
([7]) W. Etkin, *J. exp. Zool.*, 86, 1941, p. 113.
([8]) R. Godet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2148.
([9]) E. Anderson et W. Haymaker, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 33, 1935, p. 313.

*(Laboratoire d'Histophysiologie, Collège de France, Paris.)*

TÉRATOLOGIE. — *Action du chlorhydrate de cyclizine sur la gestation et le développement embryonnaire du Rat, de la Souris et du Lapin.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'administration de fortes doses de chlorhydrate de cyclizine peut perturber la gestation et déterminer des malformations congénitales chez le Rat, la Souris et le Lapin.

Au cours des derniers mois, des observations cliniques ont conduit à incriminer un certain nombre de médicaments dans l'étiologie possible des malformations congénitales. Ces soupçons, fort compréhensibles après les tragiques accidents de la thalidomide, ne reposent pas toujours sur des données suffisamment solides. En effet, en raison du nombre généralement limité des cas et de l'extrême complexité des enquêtes rétrospectives, il est souvent difficile de se faire une opinion objective sur les relations qui peuvent exister entre l'apparition d'une anomalie et les thérapeutiques utilisées pendant la grossesse.

C'est en raison de ces difficultés d'interprétation que les biologistes ont été incités à aborder ces problèmes sur le plan expérimental.

Nous avons, pour notre part, examiné l'action, sur l'animal gestant, de plusieurs substances parmi lesquelles le chlorhydrate de cyclizine ou chlorhydrate de N-méthyl-N-benzhydrylpipérazine. Ce sont les résultats de ces observations qui sont rapportés ici.

Comme lors de nos recherches antérieures, nous avons fait porter l'expérimentation sur trois espèces : Rat, Souris et Lapin, en faisant varier les doses, les durées de traitement et le mode d'administration.

Les rats appartenaient à une lignée Wistar; pour les souris nous avons utilisé des animaux de lignée Swiss albinos et les lapins provenaient de nos fournisseurs habituels. Pour les trois espèces, nous avons utilisé des animaux primipares. Les rats pesaient entre 200 et 230 g, les souris 20 à 22 g et les lapines 3 à 3,400 kg.

Les animaux ont été maintenus dans des conditions de température constante et nourris avec des biscuits du commerce supplémentés de verdure et de blé. L'évolution de la gestation a été suivie au moyen de frottis vaginaux quotidiens pour les rats et les souris et par pesées chez le lapin. La découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation.

Les animaux ont été sacrifiés au gaz d'éclairage avant la mise-bas et les fœtus ont été examinés à l'état frais au moment du prélèvement et 24 h après fixation. Pour un certain nombre de cas douteux des coupes sériées de la tête ont été faites.

L'expérimentation a porté sur 80 souris traitées et 36 témoins, sur 124 rattes traitées et 37 témoins et sur 13 lapines traitées et 7 témoins. Les doses et les dates de traitement sont indiquées dans les tableaux qui résument les résultats obtenus pour chaque espèce.

TABLEAU I.

*Influence du chlorhydrate de cyclizine chez le Rat.*

| Doses (mg/kg). | Dates du traitement. | Pourcentage de résorptions fœtales. | Nombre moyen de fœtus par portée. | Pourcentage de diminution de la fertilité. | Pourcentage de fœtus anormaux. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin ..... | – | 2,7 | 10,1 | – | 0 |
| 25 (*)....... | 6e au 12e jour | 0 | 7,6 | 25 | 11 |
| 25 (**)...... | 6e » 12e » | 10 | 8,8 | 20 | 0 |
| 25 (**)...... | 8e » 16e » | 25 | 8,0 | 20 | 14 |
| 25 (*)...... | 1er » 12e » | 0 | 11,0 | 0 | 11 |
| 50 (*)....... | 6e » 12e » | 30 | 6,4 | 50 | 7 |
| 50 (*)....... | 7e, 8e et 9e jours | 16 | 7 | 40 | 8 |
| 50 (*)....... | 8e au 10e jour | 6 | 8,7 | 20 | 8 |
| 75 (**)...... | 6e » 12e » | 70 | 4 | 90 | 16 |
| 75 (*)....... | 6e » 12e » | 75 | 4 | 90 | 12 |
| 75 (*)....... | 8e » 10e » | 20 | 6,7 | 45 | 18 |
| 75 (*)....... | 1er » 12e » | 50 | 3,5 | 82 | 21 |

(*) Administration parentérale.
(**) Administration par sonde gastrique.

Chez le Rat (tableau I), des doses de 25 mg/kg réduisent de 20 à 25 % la fertilité et déterminent 10 à 14 % de malformations fœtales. Lorsqu'on double la dose, la fertilité baisse davantage mais le nombre de malformations ne dépasse pas 8 %. Par contre, si l'on intensifie encore le traitement et qu'on porte la dose à 75 mg/kg, on assiste non seulement à une baisse plus marquée de la fertilité mais également à une augmentation du pourcentage des malformations.

Il s'agit dans la majorité des cas d'anomalies peu apparentes : microphtalmies, anophtalmies et cataractes qui ne peuvent être affirmées que par l'étude systématique de coupes sériées.

La Souris s'avère beaucoup plus sensible à l'action nocive du chlorhydrate de cyclizine (tableau II).

En effet, tout en nous plaçant dans les mêmes conditions expérimentales que chez le Rat, on constate 50 à 100 % de résorptions fœtales, et avec des doses de 50 à 75 mg/kg on trouve également des fœtus anormaux.

EXPLICATIONS DE LA PLANCHE.

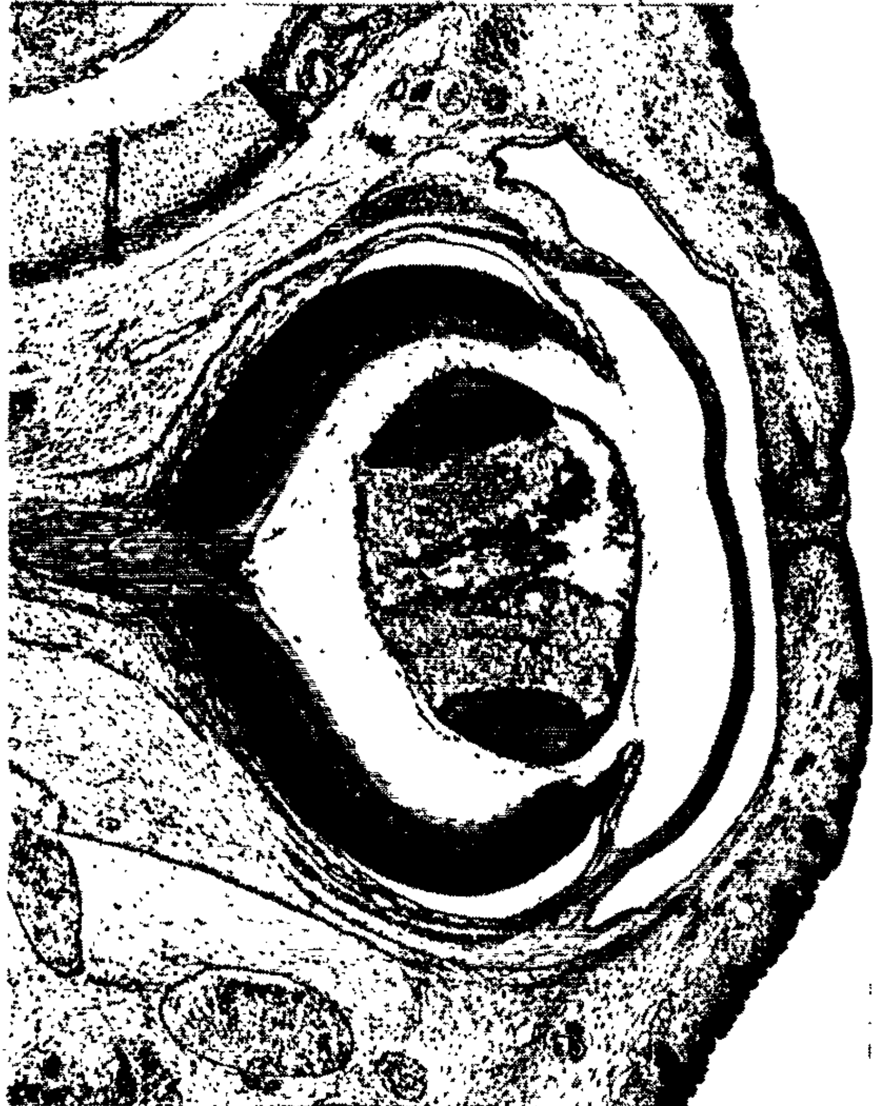
*En haut :* *à gauche*, fœtus de Souris avec cranio-rachischisis;
*à droite*, fœtus de Lapin microcéphale et anophtalme.

*En bas :* Malformations des yeux chez des fœtus de Rat.
*A gauche*, anophtalmie; *à droite*, cataracte.









Comme chez le Rat les anomalies consistent surtout en microphtalmies et cataractes, un seul fœtus présente un cranio-rachischisis.

TABLEAU II.

*Influence du chlorhydrate de cyclizine chez la Souris.*

| Doses (mg/kg). | Dates du traitement. | Pourcentage de résorptions fœtales. | Nombre moyen de fœtus par portée. | Pourcentage de diminution de la fertilité. | Pourcentage de fœtus anormaux. |
|---|---|---|---|---|---|
| Témoin..... | – | 8 | 11,0 | 0 | 0 |
| 25 (*)....... | 6e au 12e jour | 72 | 6,0 | 85 | 0 |
| 25 (*)....... | 1er » 12e » | 50 | 3,3 | 85 | 0 |
| 50 (*)....... | 6e » 12e » | 70 | 5,5 | 84 | 18 |
| 50 (*)....... | 7e, 8e et 9e jours | 50 | 9,5 | 61 | 8 |
| 50 (*)....... | 1er au 12e jour | 75 | 9,5 | 70 | 0 |
| 75 (**)...... | 6e » 12e » | 50 | 8,1 | 60 | 10 |
| 75 (*),...... | 1er » 12e » | 100 | 0 | – | .. |

(*) Administration parentérale.
(**) Administration par sonde gastrique.

Chez le Lapin (tableau III), on n'observe pas de résorptions fœtales exception faite pour un groupe traité à raison de 75 mg/kg du 8e au 14e jour. Par contre, le nombre des fœtus anormaux est beaucoup plus élevé que dans les deux espèces précédentes puisque le pourcentage varie de 6 à 30, selon les doses et les durées du traitement. Les anomalies revêtent un caractère polymorphe, elles intéressent non seulement l'œil mais aussi le système nerveux : *spina bifida*, encéphalocèle et microcéphalie, la queue qui est raccourcie ou complètement absente et exceptionnellement les membres (*Fig.*).

TABLEAU III.

*Influence du chlorhydrate de cyclizine chez le Lapin.*

| Doses (mg/kg). | Dates du traitement. | Pourcentage de résorptions fœtales. | Nombre moyen de fœtus par portée. | Pourcentage de fœtus anormaux. |
|---|---|---|---|---|
| Témoin............ | – | 10 | 9,2 | 0 |
| 25 (*)............. | 6e au 14e jour | 0 | 6,6 | 0 |
| | 7e » 14e » | 0 | 10 | 6 |
| 50 (*)............. | 6e » 12e » | 0 | 10 | 20 |
| | 6e » 14e » | 0 | 12 | 12 |
| | 8e » 14e » | 0 | 9 | 22 |
| 75 (*)............. | 5e » 14e » | 0 | 11 | 30 |
| | 8e » 14e » | 50 | 10 | 0 |

(*) Administration parentérale.

Ainsi chez les trois espèces examinées, le chlorhydrate de cyclizine à fortes doses perturbe la gestation et peut dans un certain nombre de cas provoquer également des troubles du développement embryonnaire aboutissant à la réalisation des malformations.

Les accidents de la morphogenèse s'observent surtout dans les groupes qui reçoivent 50 ou 75 mg/kg : La dose préconisée en clinique est de 1 mg/kg, donnée 2 à 3 fois par jour.

Si, dans ces conditions, le chlorhydrate de cyclizine a manifesté une activité tératogène chez l'animal, il est encore prématuré de dire quels pourraient être ses effets sur d'autres espèces y compris chez la Femme. Des investigations cliniques et expérimentales plus étendues seront nécessaires pour établir la signification des réactions obtenues sur les Rongeurs.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Christiane Delbarre.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

TÉRATOLOGIE. — *Production expérimentale de l'*hérérosymélie *chez un Opilion*. Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Une température de 23°C appliquée à des œufs de l'Opilion *Odiellus gallicus* (Simon) après 8 à 18 jours de développement à 11,5°C, provoque des fusions d'appendices successifs morphologiquement différents. Le terme d'hétérosymélie est proposé pour cette monstruosité. Les fusions chélicère-pédipalpe et pédipalpe-patte 1 révèlent les homologies entre les articles de ces appendices.

Nous avons précédemment montré ([1]) que chez *Odiellus gallicus*, Opilion dont les œufs se développent dans le sol pendant la période froide de l'année, une température supra-optimale de 20°C, appliquée pendant la deuxième phase du développement embryonnaire, est suffisante pour produire des symélies chez un nombre assez élevé d'embryons.

Dans le présent travail, une température un peu plus élevée (23°C) est utilisée et appliquée à peu près à la même période du développement embryonnaire. Dans l'exemple rapporté ici, plusieurs lots de 20 œufs sont soumis pendant 38 jours à 23°C, après 8, 12, 16 ou 18 jours de développement à 11,5°C; les œufs sont remis à 11,5°C après l'expérience.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nombre de jours de développement à 11°,5 avant l'expérience. | 8 | 12 | 16 | 18 |
| Nombre d'embryons porteurs de fusions d'appendices ..... | 7/60 | 10/60 | 9/60 | 3/60 |

Les résultats obtenus montrent que la température de 23°C, appliquée un peu avant et pendant la formation des six somites du prosoma, provoque des fusions d'appendices successifs, morphologiquement différents, chez 29 embryons sur 240, soit chez 12 % environ des embryons.

La formation et le développement de cette monstruosité ont été suivis sur le vivant, à la loupe binoculaire, après immersion des œufs dans l'huile de paraffine, procédé qui rend le chorion translucide. Il a été ainsi constaté que les ébauches de deux appendices successifs, pédipalpe droit et patte 1 droite par exemple, se fusionnent en une ébauche unique qui se développe parfaitement. Le mode de formation de cette anomalie montre qu'il s'agit d'un processus qui rappelle celui des symélies; afin de conserver à ce terme son sens habituel de fusion d'appendices homologues, nous proposons d'appeler « *hétérosymélie* » la fusion d'ébauches appartenant à des appendices successifs, qui sont morphologiquement différents.

Les très rares cas spontanés de fusion d'appendices successifs, décrits chez les Arthropodes terrestres, ont été interprétés comme des symélies d'un type particulier, ou comme le résultat du transfert d'une des deux ébauches en un lieu autre que celui qu'elle occupe normalement [*Hétérophorie* ou *Versatzheteromorphose* de Przibram ([2])]; l'absence de données expérimentales ne permettait pas de déterminer l'origine de ces

monstruosités. Les résultats que nous présentons montrent que les fusions d'appendices successifs observées dans la nature ont, au moins chez les Arthropodes qui possèdent des larves ou des nymphes pourvues de pattes, une origine embryonnaire, et relèvent de l'hétérosymélie et non de l'hétérophorie.

Les cas de fusion de deux ébauches successives (hétérosymélie binaire) sont les plus fréquents dans nos expériences; des cas de fusion de trois ébauches successives (hétérosymélie ternaire) et un cas de fusion de quatre ébauches successives (hétérosymélie quaternaire) ont été également obtenus. L'hétérosymélie peut être unilatérale ou bilatérale, et les fusions partielles ou totales.

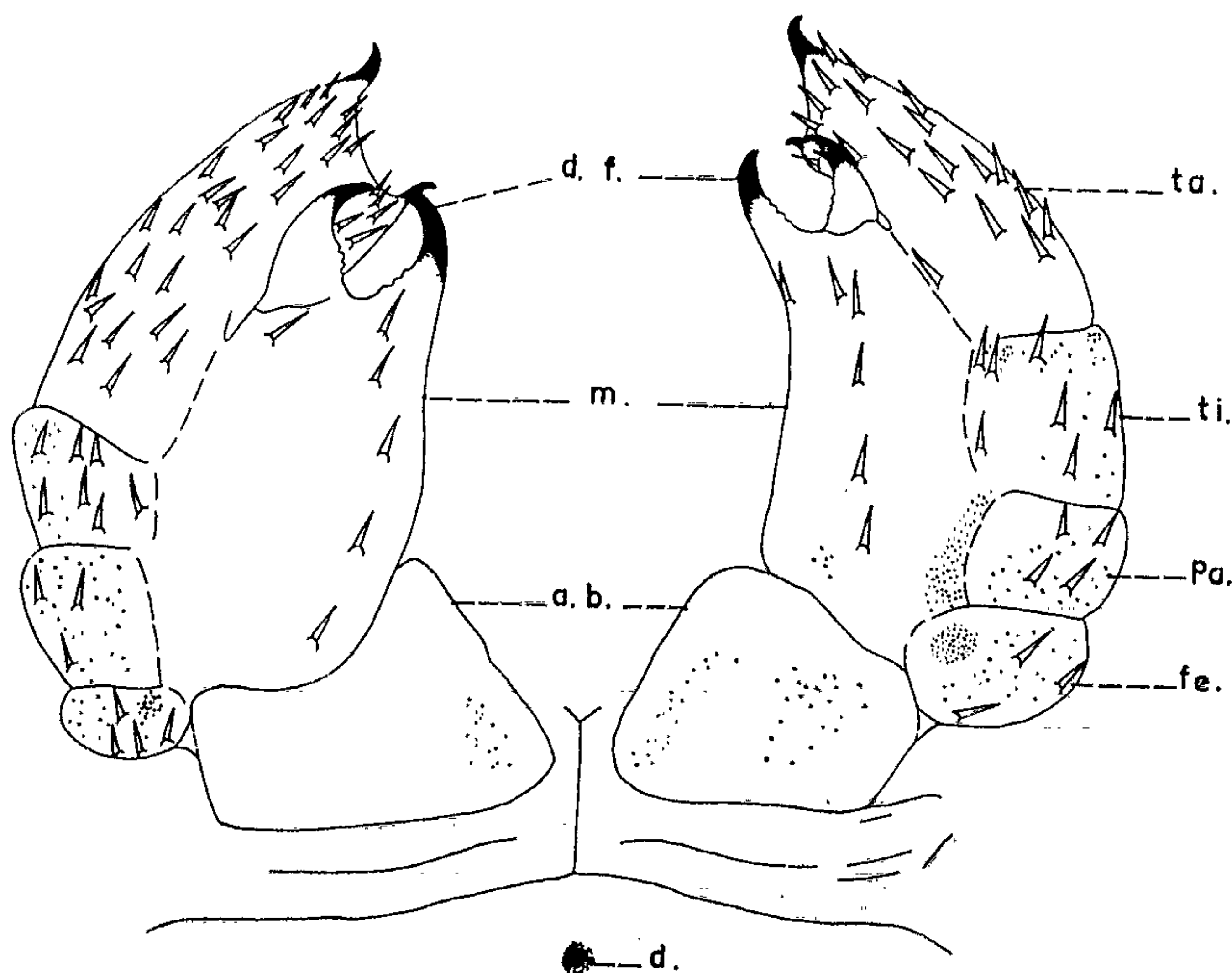



Fig. 1. — Hétérosymélie chélicère-pédipalpe.
*a. b.*, article basal; *m.*, main; *d. f.*, doigt fixe;
*fe.*, *pa.*, *ti.*, *ta.*, fémur, patelle, tibia, tarse du pédipalpe; *d.*, dent d'éclosion.
Vue frontale; extrémité du tarse schistomèle.

Les embryons porteurs d'hétérosymélies continuent leur développement jusqu'à la mue embryonnaire, parfois jusqu'à l'éclosion. Les caractères morphologiques des appendices fusionnés sont de ce fait parfaitement susceptibles d'être étudiés. Dans une fusion binaire, cas le plus simple, les deux appendices sont parfaitement reconnaissables, et il n'y a pas redistribution du matériel cellulaire embryonnaire pour former un appendice harmonieux. Les appendices sont fusionnés article par article lorsqu'ils possèdent le même nombre d'articles (pattes). La fusion expérimentale de la chélicère avec le pédipalpe, et du pédipalpe avec la patte 1, appendices qui diffèrent par la forme et par le nombre de leurs articles, rend pour la première fois possible l'homologation des articles qui les constituent.

Le pédipalpe diffère de la patte par l'absence de métatarse. Dans les fusions pédipalpe-patte 1, on constate que le tarse du pédipalpe est fusionné avec l'ensemble métatarse-tarse de la patte 1; il est donc l'homologue de ces deux articles et constitue un proto-article au sens de M. Vachon ([3]). La chélicère est un appendice très modifié qui est formé de trois articles seulement : un article basal, une main et un doigt mobile. Dans les fusions presque totales entre une chélicère et un pédipalpe (*fig.* 1), l'article basal se fusionne avec la hanche et le trochanter du pédipalpe, et la main avec l'ensemble fémur-patelle-tibia-tarse du pédipalpe, extrémité du tarse non comprise. Le doigt mobile et l'extrémité du tarse sont libres et homologues; M. Vachon a montré qu'ils représentent un post-tarse.

*En conclusion*, cette étude et l'étude précédente ayant trait aux symélies montrent qu'un agent tératogène ayant une action générale, la température, peut produire des monstruosités dans l'ensemble prévisibles, lorsqu'il est appliqué à un moment précis du développement embryonnaire. L'aptitude de températures relativement peu élevées à provoquer des monstruosités est liée au fait que tous les œufs de l'espèce étudiée se développent pendant la période froide de l'année. Le facteur tératogène utilisé dans nos expériences se retrouve dans la nature aux mêmes intensités, mais il ne peut y provoquer de monstruosités que chez les individus ou les populations qui sortent accidentellement du cycle normal de l'espèce; ceci explique la rareté des monstres spontanés chez *Odiellus gallicus*, d'autant plus que presque tous sont éliminés à l'éclosion. On peut formuler l'hypothèse que des températures aussi peu élevées sont également tératogènes chez des espèces qui ont le même cycle annuel. La production expérimentale d'hétérosymélies dépasse le cadre de la tératologie, et représente une méthode pour homologuer les appendices ayant un nombre différent d'articles.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1962, p. 2142.

([2]) *Arch. Entw. Mech. Org.*, 29, nos 3-4, 1910, p. 587-615.

([3]) *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 81, nos 1-2, 1947, p. 177-194.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

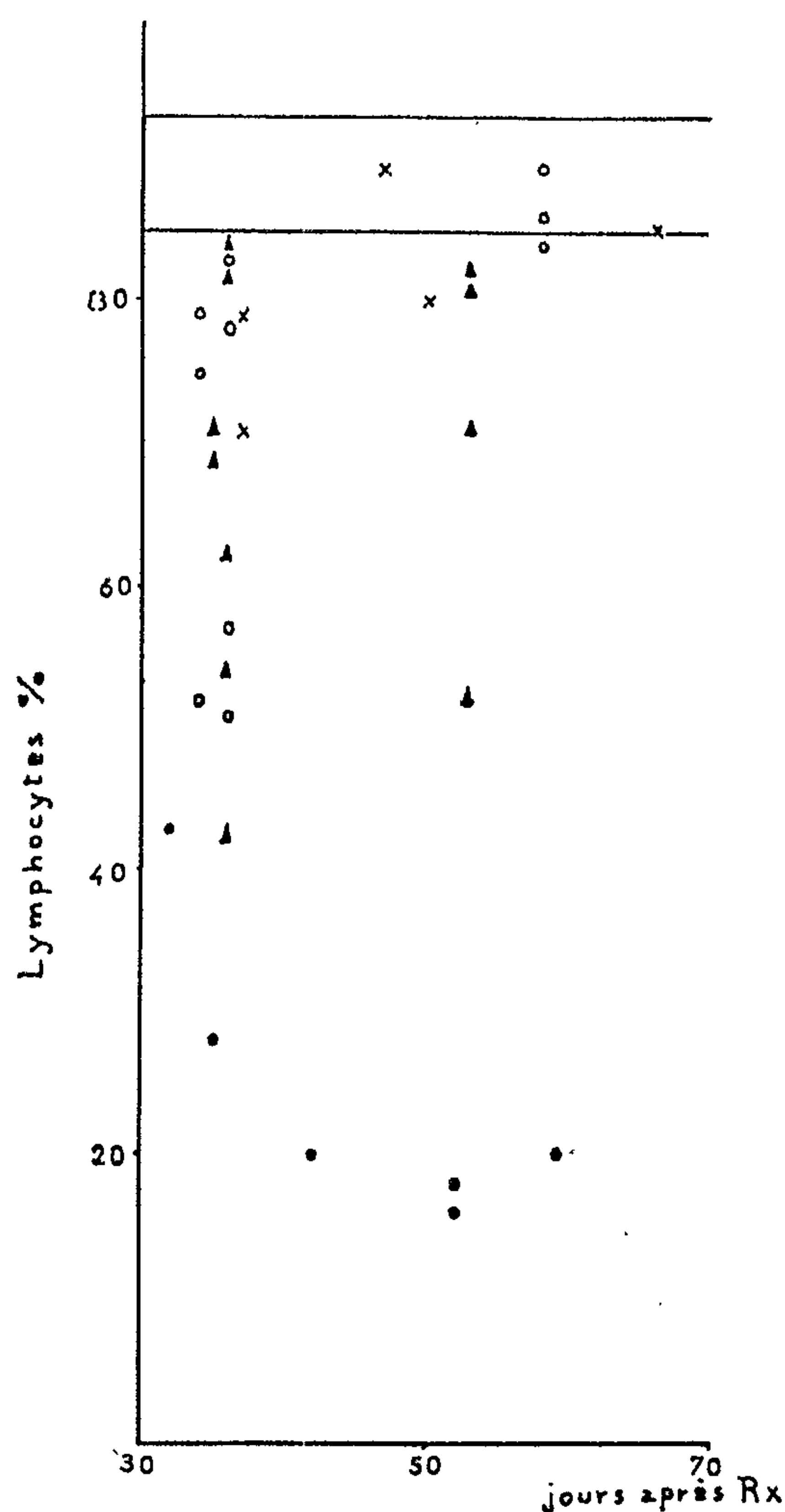
RADIOBIOLOGIE. — *Effets de la thymectomie sur la régénération lymphoïde des souris irradiées, restaurées par du foie fœtal isologue.* Note (*) de M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des souris sont thymectomisées à l'âge de 40 jours et irradiées 30 jours plus tard avec une dose 100 % létale de rayons X. Si ces animaux sont restaurés par des cellules de foies fœtaux isologues, ils meurent tous entre 30 et 60 jours après l'irradiation, leurs organes lymphoïdes étant restés aplasiques.

On a depuis longtemps assigné au thymus un rôle important mais mal défini dans la régulation de la lymphopoïèse [1]. Si les travaux récents n'ont pu fournir la preuve de l'intervention d'un mécanisme humoral [[2], [3]], en revanche les expériences de Miller [4] ont démontré que la thymectomie, pratiquée sur des souriceaux nouveau-nés, entraîne l'aplasie des organes lymphoïdes. Ces animaux sont d'ailleurs incapables d'une survie durable [5]; ils meurent en 3 ou 4 mois, en présentant une hypotrophie généralisée associée à des signes infectieux. Il semble établi que chez le nouveau-né, les thymocytes migrent hors du thymus et peuplent les centres germinatifs des divers organes lymphoïdes. En conséquence, une fois la lymphopoïèse extra-thymique établie, la thymectomie reste sans effet, ainsi d'ailleurs que l'involution physiologique de cet organe. On peut toutefois se demander si le thymus ne devient pas à nouveau nécessaire lorsqu'on provoque, chez l'animal adulte, une destruction quasi totale des organes lymphoïdes.

Pour élucider ce problème, on a soumis à une irradiation X totale et unique de 870 r (dose supérieure à la dose 100 % létale) des souris mâles et femelles, âgées de 70 jours, provenant de la lignée pure XVII. Certains de ces animaux ont, à l'âge de 35 à 40 jours, subi une thymectomie; à d'autres, on a simplement ouvert le thorax afin de provoquer un choc comparable à celui supporté par les thymectomisés. Les souris du troisième groupe n'ont pas été opérées. Immédiatement après l'irradiation on a injecté à toutes les souris, par voie intraveineuse, une suspension de cellules hémopoïétiques provenant de foies fœtaux isologues, prélevés chez des fœtus âgés de 14 à 16 jours. Le nombre de cellules inoculées est au minimum de $1{,}5.10^7$ et au maximum de $2{,}5.10^7$ dont 50 % environ sont des cellules hémopoïétiques vivantes. Ce traitement a pour but de fournir aux souris les cellules de la série granuleuse et érythrocytaire nécessaires à leur survie, sans leur apporter les cellules lymphoïdes différenciées qu'on trouve dans la moelle osseuse ou la rate adulte. Afin de préciser ce dernier point, chaque souris d'un groupe d'animaux thymectomisés et irradiés, a reçu une injection restauratrice contenant de 2,5 à $3.10^7$ cellules spléniques isologues. On note dans ces différents groupes d'animaux, la mortalité précoce qui survient entre l'irradiation et le 30e jour, et ultérieurement, du 30e au 90e, la mortalité tardive. Chez les souris qui survivent plus

de 30 jours, on pratique des examens hématologiques échelonnés entre le 30e et le 70e jour après l'irradiation, afin de déterminer, d'une part la leucocytose et, d'autre part la proportion de lymphocytes pour cent leucocytes du sang périphérique. Les souris qui meurent au cours de l'expérience sont autopsiées, leur moelle et leurs organes lymphoïdes sont prélevés aux fins d'examen histologique.




Nombre de Lymphocytes pour 100 leucocytes du sang périphérique.
● thymectomie et foie fœtal;
× opération sans thymectomie et foie fœtal;
○ témoins et foie fœtal;
▲ thymectomie et rate;
═══ limites des valeurs normales pour la lignée XVII.

La mortalité précoce est identique dans les quatre groupes d'animaux (tableau). En revanche la mortalité tardive est très différente. Les 11 souris thymectomisées et restaurées par le foie fœtal qui survivaient au 30e jour, sont mortes dans les deux mois qui suivirent l'irradiation, en présentant une perte de poids importante et parfois de la diarrhée; dans leurs rates

atrophiques les corpuscules de Malpighi sont aplasiques. Enfin, le pourcentage des lymphocytes est toujours très inférieur à la normale (*cf.* graphique). La leucocytose est variable, généralement élevée chez les animaux diarrhéiques en raison de l'hémoconcentration; même dans ce cas, le nombre absolu des lymphocytes reste inférieur à celui des souris des autres groupes.

Dans les trois autres groupes, la mortalité secondaire a été négligeable; on peut voir, sur le graphique ci-contre, que la lymphocytose sanguine retrouve une valeur proche de la normale entre le 50$^e$ et le 70$^e$ jour après l'irradiation.

*Mortalité précoce et tardive de souris XVII thymectomisées ou non, irradiées* (870 r) *puis restaurées par le foie fœtal ou la rate isologue.*

| Traitement. | Cellules restauratrices. | Survie au 30$^e$ jour. | Survie au 90$^e$ jour. |
|---|---|---|---|
| Thymectomie .................. | Foie fœtal | 11/20 | 0/20 |
| Opération sans thymectomie..... | » » | 6/10 | 5/10 |
| 0 ........................... | » » | 22/30 | 21/30 |
| Thymectomie .................. | Rate adulte | 11/16 | 10/16 |

Ces résultats démontrent que, chez les souris adultes irradiées avec une dose de rayons X supérieure à la dose 100 % létale, la régénération lymphoïde ne peut s'accomplir en l'absence du thymus. Il faut toutefois noter que ce résultat n'est obtenu que dans le cas où les cellules restauratrices ne contiennent pas de lymphocytes différenciés adultes. Si, au lieu de foie fœtal, on injecte des cellules spléniques provenant de souris âgées de 40 à 50 jours, la régénération lymphoïde est obtenue même chez les animaux thymectomisés. Seules de nouvelles expériences pourront permettre de savoir par quel mécanisme intervient le thymus. Enfin, ces constatations montrent qu'un syndrome comparable à la maladie secondaire peut être obtenu après une restauration isologue (6).

(*) Séance du 1$^{er}$ avril 1963.

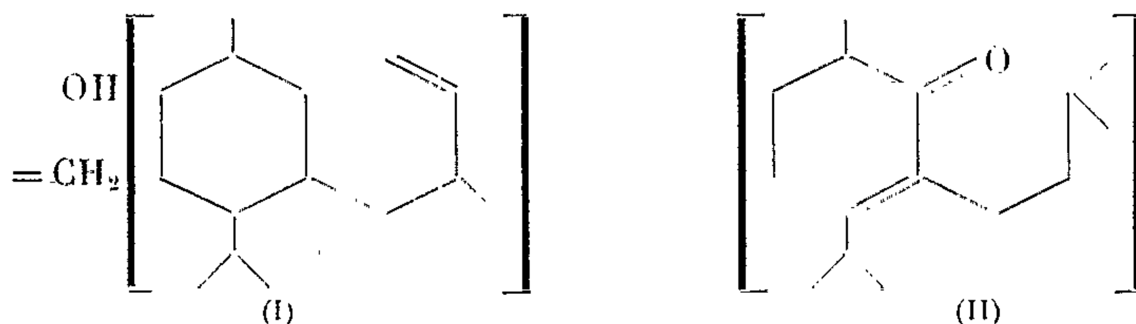
(1) J. Comsa, *Physiologie et physiopathologie du thymus*, Doin et Cie, Paris, 1959.
(2) D. Metcalf, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 73, 1958, p. 113.
(3) J. F. Duplan, G. V. Foschi et L. A. Manson, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 110, 1962, p. 426.
(4) J. F. A. P. Miller, *Nouv. Rev. Fr. d'Hémat.*, 2, 1962, p. 513.
(5) W. Dischler et G. Rudali, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 6, 1961, p. 88.
(6) D. W. H. Barnes, J. F. Loutit et H. S. Micklem, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 99, 1962, p. 374.

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, 26, rue d'Ulm, Paris, 5$^e$.*)

PHYTOCHIMIE. — *Structure de l'humbertiol, nouveau sesquiterpène isolé du bois de l'*Humbertia Madagascariensis *Lamarck*. Note (*) de M. **Daniel Raulais**, présentée par M. Roger Heim.

Une nouvelle méthode de purification ainsi que des dégradations chimiques appropriées nous ont permis de considérer l'humbertiol comme un (méthyl 2'-butadiène-1'.3')-yl 1'.3-paramenthol-8.

Au cours d'une Note précédente ([1]) nous avions pu attribuer à un sesquiterpène isolé de l'*Humbertia Madagascariensis* Lamarck la structure partielle (I), qui possède un squelette original pouvant être rapproché de celui de la calacone (II).




Une purification plus appropriée de cet alcool tertiaire nous a permis de compléter et de préciser sa structure.

L'extrait provenant de l'épuisement du cœur du bois par de l'éther de pétrole à chaud, ne contenant pas de phénols, est débarrassé du lignane par cristallisation. L'huile résiduelle est directement chromatographiée sur 100 fois son poids d'alumine.

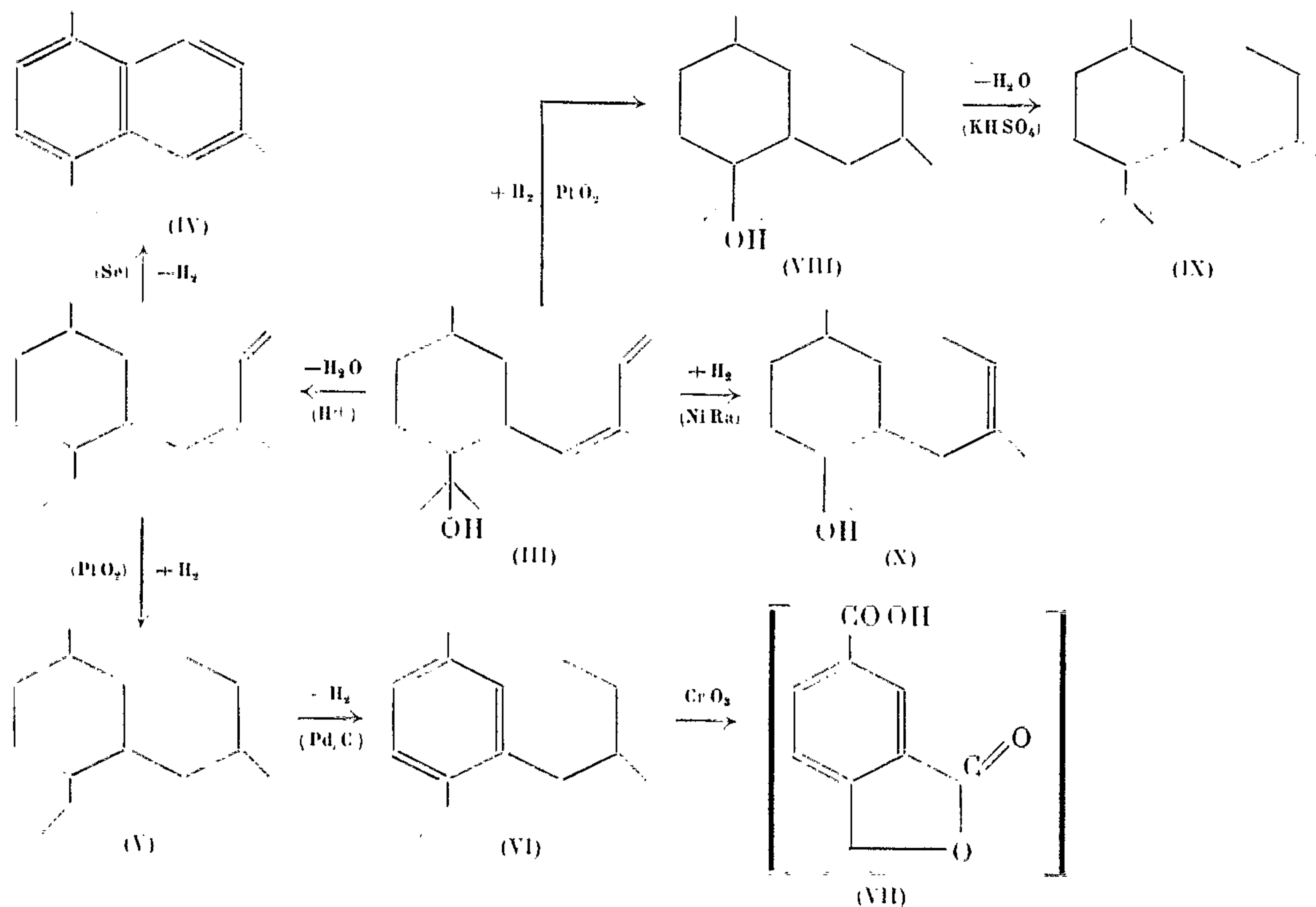
Par cette méthode il est possible d'isoler non seulement l'humbertiol à l'état pur mais en plus deux carbures possédant le squelette du sesquiterpène naturel et constituant certainement deux formes déshydratées de ce dernier.

Ainsi purifié l'humbertiol correspond par ses constantes physiques et ses propriétés chimiques à la formule (III), comme le prouvent les faits suivants :

La déshydrogénation du composé déshydraté permet d'isoler une faible quantité de cadalène (IV).

La même opération effectuée sur l'alcane (V), correspondant au produit de réduction totale de l'humbertiol, fournit un carbure aromatique (VI) dont nous avons vérifié la structure par une synthèse totale. Ce carbure conduit par oxydation au moyen d'un mélange sulfochromique, à de l'acide cannabinolactonique (VII) déjà signalé précédemment ([1]).

Une déshydratation du sesquiterpène à l'aide du chlorure de thionyle en milieu pyridinique à froid ([2]), permet l'isolement d'un alcène possédant, outre le groupement vinyle $-CH=CH_2$ déjà décrit, une fonction du type $=C=CH_2$ (infrarouge : 887 $cm^{-1}$). Cette double liaison ne se trouve




pas initialement dans la molécule comme nous l'avions supposé, mais est due à une déshydratation partielle de l'alcool lors de nos premières purifications. Le spectre ultraviolet n'est pas modifié au cours de cette déshydratation, il en résulte que le groupement hydroxyle se trouve à proximité d'un méthyle et n'occupe pas une position allylique; l'humbertiol ne présente pas, en effet, les réactions colorées propres aux alcools allyliques ([3]).

Le doublet caractéristique du groupement isopropyle est visible dans le spectre infrarouge de l'humbertiol; sa disparition lors de cette déshydratation est un argument en faveur de la position de l'hydroxyle sur l'isopropyle.

La saturation du corps de départ conduit à un dérivé tétrahydrogéné (VIII). La déshydratation de ce tétrahydrohumbertiol par du sulfate acide de potassium aboutit à un mélange éthylénique (IX). L'ozonolyse de ces composés confirme l'hypothèse précédente par détection d'un peu d'acétone.

Les deux doubles liaisons initiales de l'humbertiol sont conjuguées (ultraviolet $\lambda_{max}$ 239 m$\mu$ $\varepsilon = 2\,000$). Elles sont à l'origine de la formation d'acide oxalique aussi bien au cours d'oxydations permanganiques que d'ozonolyses.

La preuve de la chaîne isoprényle est confirmée par l'hydrogénation sélective en 1-4, ainsi que l'ont montré Lebedeff et Yakoubschick dans une étude sur le méthylbutadiène ([4]).

Alors que le platine Adams par la fixation de 2 moles d'hydrogène provoque la réduction totale, l'emploi du nickel de Raney comme catalyseur permet de fixer une seule mole d'hydrogène; le dihydrohumbertiol (X) ainsi obtenu, traité par de l'ozone, donne une quantité importante d'acétaldéhyde.

Enfin, l'humbertiol ne se prête pas à une addition diénique en présence d'anhydride maléique. Ce fait plaide en faveur d'une orientation trans des deux doubles liaisons initiales telles qu'elles sont représentées en (III).

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) D. RAULAIS, Mlle D. BILLET et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2819.

(2) L. DOLEJŠ, O. MOTL, M. SOUČEK, V. HEROUT et F. ŠORM, *Coll. czech. comm. chem.*, 25, 1960, p. 1483.

(3) M. G. DENIGÈS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4, n° 5, 1909, p. 878.

(4) S. V. LEBEDEV et A. O. YAKOUBSCHICK, *J. Soc. p. c. Russ.*, 59, 1927, p. 981.

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Études sur la structure des glycoprotéides. Isolement et structure de glycoprotéides présents dans les hydrolysats pronasiques de préparations d'ovomucoïde.* Note (*) de MM. **Jean Montreuil**, **Gérard Biserte** et Mlle **Arlette Chosson** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les auteurs décrivent une méthode d'isolement de glycoprotides présents dans les hydrolysats protéasiques des glycoprotéides. L'application de ce procédé leur a permis d'isoler, à partir des hydrolysats de préparations d'ovomucoïde par la pronase, trois glycopeptides dont ils précisent la composition et la structure.

L'emploi de la pronase, — enzyme protéolytique isolée de *Streptomyces griseus* par Nomoto et Narahashi [2] —, pour hydrolyser les glycoprotéides et étudier la nature du point d'attache du mucopolyoside avec la protéine a été préconisé pour la première fois par Yamashina et coll. [[3] à [6]]. Ces auteurs ont, les premiers, démontré sans ambiguïté que l'acide aspartique était impliqué dans la liaison mucopolyoside-protéine de l'ovalbumine et de l'orosomucoïde. En effet, à partir des hydrolysats pronasiques de ces mucoïdes, ils ont isolé des glycoprotides résultant de l'association d'un mucopolyoside avec l'acide aspartique dans le cas de l'*orosomucoïde* [5] et avec le dipeptide de la thréonine et de l'acide aspartique dans le cas de l'ovalbumine [4], l'acide aspartique étant lié au groupement glucidique.

Nous avons appliqué, en le modifiant, le mode opératoire décrit par Yamashina et coll. à l'étude des glycoprotides provenant de l'hydrolyse pronasique de préparations d'ovomucoïde que nous avons obtenues selon le procédé de Fredericq et Deutsch [7] et dont la composition en glucides est la suivante : hexoses 8,8 % (galactose : mannose = 1 : 4,7); osamines (*N*-acétylglucosamine), 14,2 %; acide *N*-acétylneuraminique, 0,7 à 0,9 %.

Notre mode opératoire est le suivant : 5 g d'ovomucoïde dissous dans 1 l d'une solution d'acétate de calcium 0,01 M à pH 8 sont hydrolysés pendant 24 h à 37°C par 100 mg de pronase [8]. L'hydrolysat, préalablement ajusté à pH 4,5, est concentré à 50 ml et additionné de 10 vol d'éthanol absolu. Le précipité obtenu est de nouveau hydrolysé par la pronase dans les conditions précisées ci-dessus. Ce mode opératoire est répété deux fois encore. Le précipité obtenu après la quatrième digestion enzymatique est dissous dans 50 ml d'eau distillée et débarrassé des protéides par l'acide trichloracétique (concentration finale : 5 g pour 100 ml). La solution surnageante est purifiée par un passage sur des colonnes d'échangeurs de cations (*Dowex* 50), puis d'anions (*Duolite A* 40). Le liquide effluent est ensuite soumis à la chromatographie sur des colonnes de *Sephadex G* 25. La fraction de tête contient le mélange des glycoprotides pratiquement purs. L'isolement de ces derniers est réalisé par une chromatographie sur des colonnes de SE-cellulose : un lavage à l'eau fournit une fraction hétérogène $\alpha$; le passage d'une solution de citrate de sodium 0,02 M à pH 3 donne les glycoprotides purs $\beta$ et $\gamma$. La fraction $\alpha$ soumise à une électrophorèse préparative donne 6 constituants dont l'un, prédominant (glycoprotide $\alpha_4$), a été isolé.

La composition en glucides et en aminoacides des glycoprotides $\alpha_4$, $\beta$ et $\gamma$ a été déterminée par l'application des méthodes classiques de dosages colorimétriques d'analyse chromatographique et électrophorétique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

*Composition molaire en glucides et en aminoacides des glycoprotides $\alpha_4$, $\beta$ et $\gamma$.*

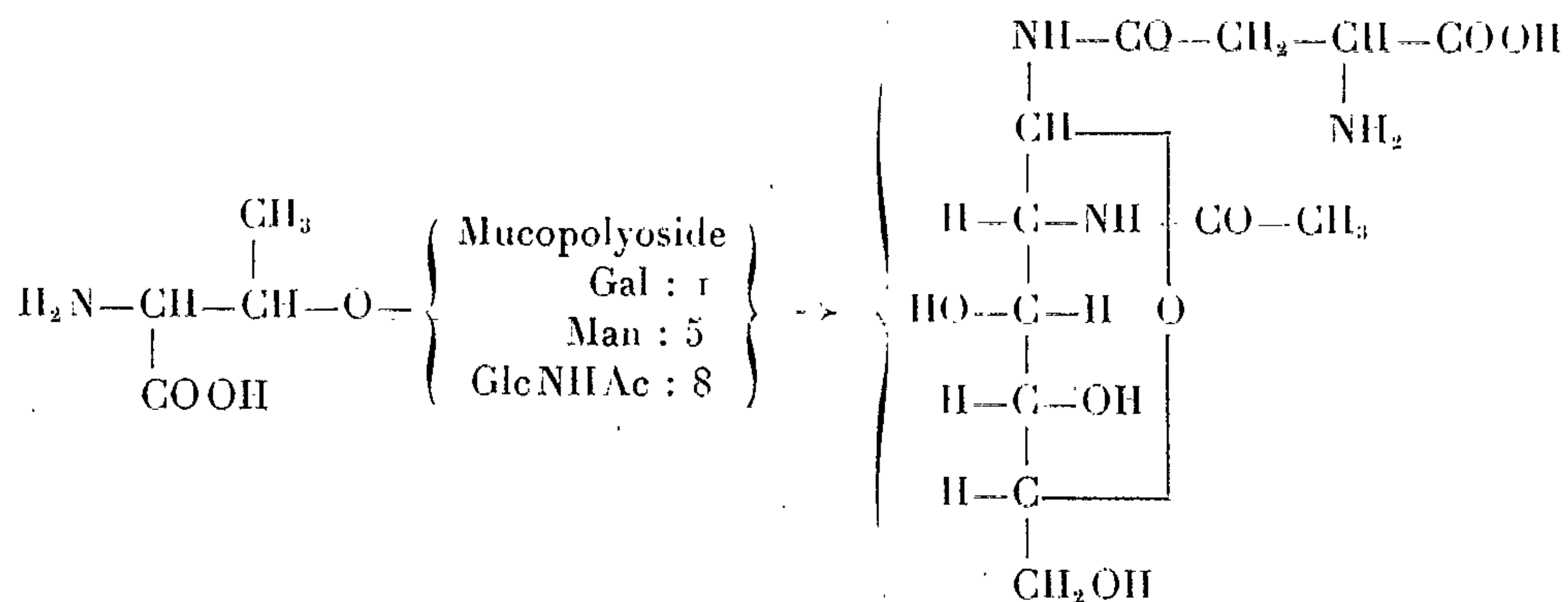
| | $\alpha_4$. | $\beta$. | $\gamma$. |
|---|---|---|---|
| Galactose | 1 | 1 | 1 |
| Mannose | 3 | 5 | 5 |
| N-acétylglucosamine | 4 | 9 | 9 |
| Acide N-acétylneuraminique | 1 | 0 | 0 |
| Acide aspartique | 1 | 1 | 1 |
| Thréonine | 1 | 1 | 0 |
| Cystine | 0 | 0 | 1 |

*Structure du glycoprotide* $\beta$. — 1° L'application de la méthode de dinitrophénylation de Biserte et Osteux (9) permet d'identifier le DNP-aspartique et la DNP-thréonine dans les produits d'hydrolyse du DNP-glycoprotide $\beta$.

2° Le glycoprotide $\beta$ est stable vis-à-vis de la soude : les acides aminés ne sont donc pas unis au mucopolyoside par des liaisons esters; l'attache de la thréonine serait donc de type éther-oxyde.

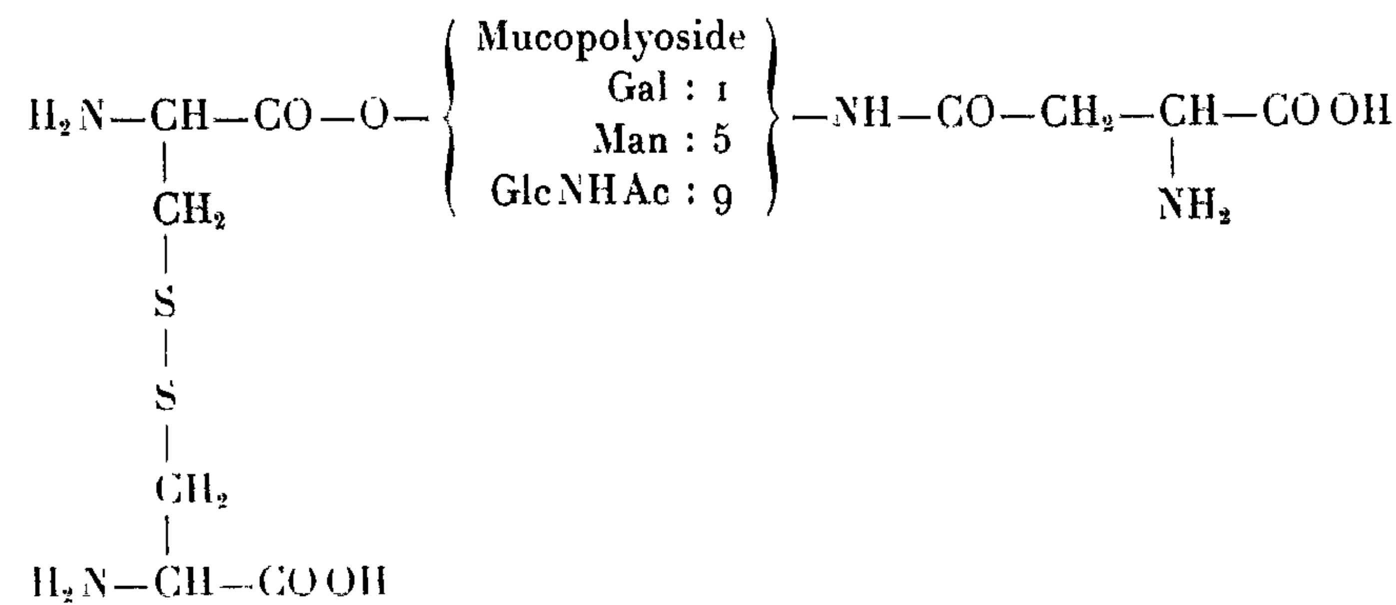
3° L'isolement, à partir d'hydrolysats partiels du glycoprotide $\beta$, d'un composé non réducteur formé par l'association d'une molécule de glucosamine et d'une molécule d'acide aspartique est en faveur d'une liaison asparaginyl-glucosamine déjà suggérée par différents auteurs [(6), (10)] pour d'autres mucoïdes.

Nous proposons donc pour le glycoprotide $\beta$ le schéma provisoire de structure suivant :




*Structure du glycoprotide* $\gamma$. — L'application de la méthode de dinitrophénylation fournit le DNP-aspartique et la di-DNP-cystine. En outre, le glycoprotide $\gamma$ est sensible à l'action de la soude qui libère la cystine. Celle-ci est donc unie au mucopolyoside par une liaison ester.

Nous proposons le schéma provisoire de structure suivant pour le glycoprotide γ :




Les quantités de glycoprotide α, dont nous disposons ne nous ont pas encore permis de préciser sa structure. Nous pensons, cependant, que ce glycoprotide ne provient pas de l'hydrolyse de l'ovomucoïde lui-même, mais de l'*ovoglycoprotéine* de Ketterer [11] dont il possède exactement la composition en glucides. En outre, l'analyse immunoélectrophorétique nous a permis de l'identifier dans toutes les préparations d'ovomucoïde. Si cette hypothèse se confirmait, nous connaîtrions déjà la structure du glycoprotide de l'ovoglycoprotéine de Ketterer. En outre, nous pourrions proposer pour l'ovomucoïde deux schémas généraux de structure. L'un (schéma I) serait constitué d'une chaîne protéique unique sur laquelle se grefferaient deux unités polyosidiques constituées de galactose, de mannose et de N-acétylglucosamine dans les rapports molaires 1 : 5 : 9, l'une d'elles (correspondant au glycoprotide γ) se trouvant obligatoirement en position terminale. Dans l'autre (schéma II), existeraient deux chaînes protéiques comportant chacune une unité polyosidique et unies l'une à l'autre par le pont disulfure de la cystine.

*Schéma I.*

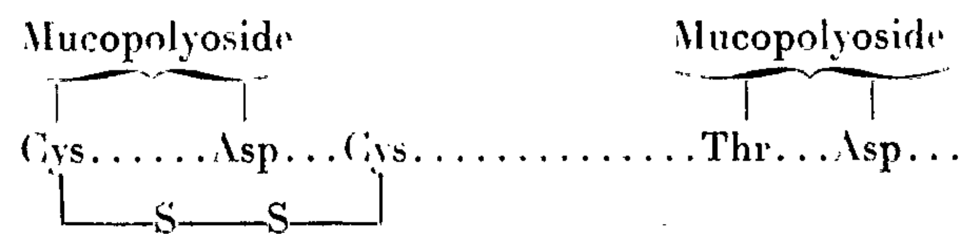
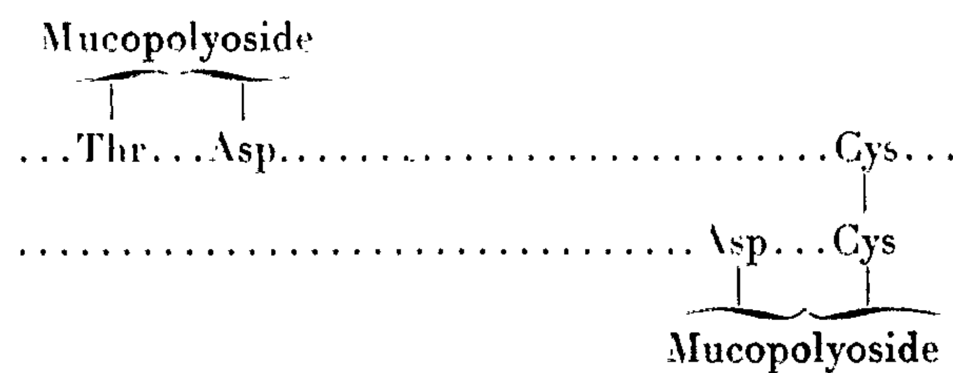



*Schéma II.*



(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles Marie-Thérèse Picqué et Nelly Scheppler.

(2) M. Nomoto et Y. Narahashi, *J. Biochem.*, 46, 1959, p. 839.

(3) K. Izumi, M. Makino et I. Yamashina, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 196.

(4) I. Yamashina et M. Makino, *J. Biochem.*, 51, 1962, p. 359.

(5) K. Izumi, M. Makino et I. Yamashina, *J. Biochem.*, 51, 1962, p. 365.

(6) I. Yamashina et K. Izumi, *in* F. Egami et Y. Oshima, *Biochemistry and Medecine of mucopolysaccharides*, Maruzen, Tokyo, 1962, p. 39.

(7) E. Fredericq et H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 499.

(8) Le Professeur Yamashina et la firme japonaise Kaken Kagaku Co, Ltd, de Tokyo nous ont fait parvenir les échantillons de pronase.

(9) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.

(10) V. Bogdanov, E. Kaverzneva et A. Andrejeva, *Biochim. Biophys. Acta*, 65, 1962, p. 168.

(11) B. Ketterer, *Life Sciences*, 5, 1962, p. 163.

*(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lille, 23, rue Gosselet et Laboratoire de Biochimie pathologique de la Faculté de Médecine de Lille, Cité Hospitalière.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substitution totale de la 3-fluorotyrosine à la tyrosine dans les protéines d'*Escherichia coli. Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Gisèle Sarrazin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*E. coli* incapable de synthétiser la tyrosine peut croître temporairement et synthétiser des protéines enzymatiquement actives en présence de 3-fluorotyrosine.

Comme nous l'avons montré, les analogues structuraux de la phénylalanine [*p*-fluorophénylalanine, β-2-thiénylalanine (1), *o*-fluorophénylalanine, *m*-fluorophénylalanine (2), β-3-thiénylalanine (3)], quoique inhibiteurs de la croissance bactérienne, s'incorporent [(1), (2), (3)] à la place de l'aminoacide naturel, dans les protéines synthétisées pendant la phase de croissance linéaire. L'incorporation des analogues structuraux d'aminoacides se traduit par un ralentissement de la vitesse de synthèse des protéines (4).

Nous nous proposons de montrer ici : 1° que la 3-fluorotyrosine (3-F-Tyr), analogue structural de la tyrosine (Tyr), s'incorpore, *in vivo*, dans les protéines bactériennes, 2° que cet analogue peut se substituer à la tyrosine pour la synthèse de la phosphatase alcaline et de la β-galactosidase d'*E. coli*.

L'addition de 3-F-Tyr à une culture d'*E. coli* (souche sauvage, ML 308) provoque une inhibition importante de la croissance qui, d'exponentielle devient linéaire (*fig.* 1). Quoique inhibitrice de la croissance chez la souche sauvage, la 3-F-Tyr permet la croissance linéaire (*fig.* 2) d'un mutant d'*E. coli* incapable de synthétiser la Tyr. Cette observation permet de supposer que l'analogue doit se substituer à l'aminoacide naturel pour la synthèse des protéines. Cette incorporation de 3-F-Tyr peut être directement mise en évidence par analyse chromatographique sur papier (5) de l'hydrolysat des protéines (6) formées par *E. coli* en présence d'analogue. Cette incorporation se produit au lieu et place de la Tyr, comme le montre l'abaissement considérable de la teneur en Tyr des protéines formées par *E. coli* (souche sauvage) en présence de $^{14}$C-fructose et de 3-F-Tyr (tableau I).

De même que la 3-F-Tyr se substitue à la Tyr pour la synthèse des protéines, on doit admettre qu'elle se substitue à l'aminoacide naturel pour la synthèse de la β-galactosidase chez la souche constitutive d'*E. coli*; en effet, en présence de 3-F-Tyr (*dl*; $2.10^{-3}$ M) le taux différentiel (7) de synthèse de la β-galactosidase n'est réduit que de 25 % (*fig.* 3), alors que, dans les mêmes conditions, 96 % de la Tyr sont remplacés par la 3-F-Tyr (tableau I). La 3-F-Tyr se substitue également à la Tyr pour la synthèse de la phosphatase alcaline (8) chez la souche d'*E. coli* ne sachant pas synthétiser la Tyr (*fig.* 4). Remarquons que la vitesse de synthèse (unités d'enzyme synthétisée par heure) (9), *in vivo*, de la phosphatase

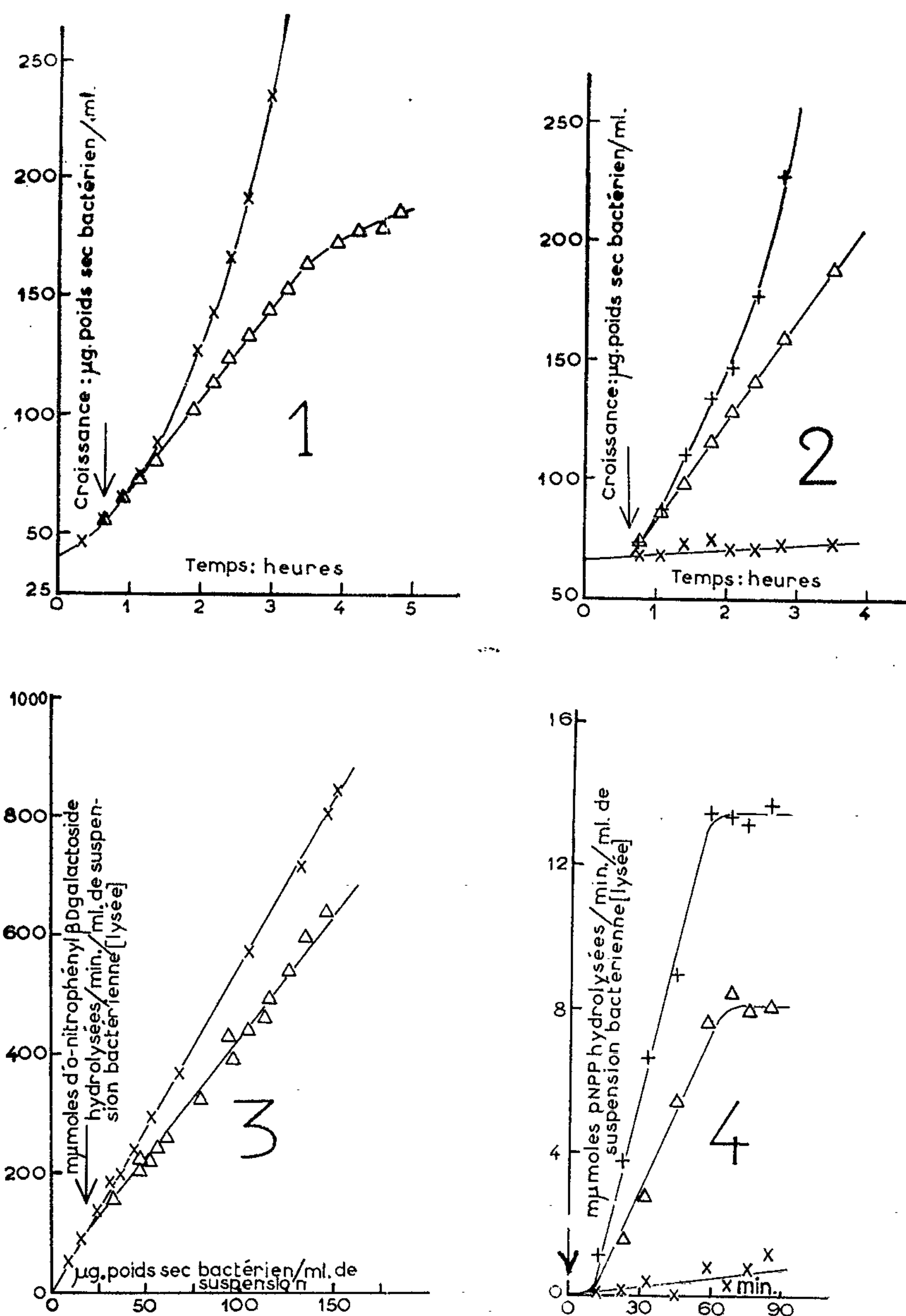



Fig. 1. — Croissance d'*E. coli* ML 308 (souche sauvage) en présence (Δ) ou en absence (×) de 3-F-Tyr (*dl*; $2.10^{-3}$ M).

Fig. 2. — Croissance du mutant (W 83-8,9) d'*E. coli* (exigeant la Tyr pour sa croissance) en présence de 3-F-Tyr (Δ) ou de Tyr (+) (*dl*; $10^{-3}$ M).

Fig. 3. — Taux différentiel de synthèse de la β-galactosidase par *E. coli* souche sauvage ML 308 (constitutive) en présence (Δ) ou en absence (×) de 3-F-Tyr (*dl*; $10^{-2}$ M) [culture en milieu minéral 63 + fructose 4 ‰; 37°C].

Fig. 4. — Synthèse « linéaire » de la phosphatase alcaline pendant l'aération (↓) sur milieu sans phosphate ([7]) chez le mutant (W 83-8,9) d'*E. coli* (ne pouvant pas synthétiser la Tyr) en présence de 3-F-Tyr (Δ) ou de Tyr (+) (L; $0,5.10^{-3}$ M) [conditions opératoires de ([4]); masse bactérienne initiale : 100 µg poids sec/ml].
Addition d'aminoacides ↓ : Δ, 3-F-Tyr; +, Tyr;
×, expériences témoins sans analogue et sans Tyr.

TABLEAU I.

*Composition en aminoacides*
*de la fraction protéinique principale synthétisée* (*) *par* E. coli (*souche sauvage* ML 308)
*en présence ou en absence de 3-F-Tyr, analogue structural de la Tyr.*

| | Protéines synthétisées en présence de $^{14}C$-fructose et de | | | |
|---|---|---|---|---|
| Moles d'aminoacide par mole de valine. | 3-F-Tyr. | 3-F-Tyr. | Sans analogue. | |
| Valine | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Phénylalanine | 0,56 | 0,50 | 0,52 | 0,53 |
| Tyrosine | 0,018 | 0,017 | 0,42 | 0,43 |
| Leucine + isoleucine | 2,01 | 1,92 | 2,09 | 1,81 |
| Abaissement de la teneur en tyrosine | — 96 % | — 96 % | - | - |

(*) Culture (poids sec bactérien initial : 480 μg) sur 1200 μg de $^{14}C$-fructose uniformément marqué (60 μC) en présence ou en absence d'analogue (*dl*; $10^{-2}$ M); milieu minéral 63; autres conditions opératoires comme dans (6).

aux dépens de la 3-F-Tyr est réduite par rapport à celle de l'enzyme formée aux dépens de la Tyr.

Ces observations montrent : *a*. que la 3-F-Tyr, quoique inhibitrice de la croissance bactérienne, peut se substituer à l'aminoacide naturel (Tyr) pour la synthèse des protéines; *b*. que la substitution de la 3-F-Tyr à la Tyr ralentit la vitesse de synthèse, *in vivo*, d'une enzyme : la phosphatase alcaline. Ces faits sont similaires à ceux observés lors de l'étude des effets de la substitution des analogues structuraux de la phénylalanine à l'aminoacide naturel pour la synthèse, *in vivo*, des enzymes d'*E. coli* [(1) à (4)].

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) R. L. MUNIER et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592; 31, 1959, p. 378.
(2) R. L. MUNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1870.
(3) R. L. MUNIER et G. SARRAZIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2853.
(4) R. L. MUNIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3524.
(5) 1re dimension : alcool amylique tertiaire/méthyléthylcétone/eau (4 : 4 : 2); puis : butanol tertiaire/méthanol/eau (4 : 5 : 1).
(6) Obtention des protéines et de l'hydrolysat; *voir* R. L. MUNIER, *J. Chromatography*, 1, 1958, p. 524.
(7) J. MONOD, G. COHEN-BAZIRE et M. COHN, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.
(8) Conditions de formation et de mesure de la phosphatase, *voir* (4).
(9) Les phosphatases formées aux dépens de la 3-F-Tyr ou de la Tyr présentent une même constante d'affinité pour leur substrat [*p*-nitrophénylphosphate (*p*-NPP) : $1/k_m = 2{,}8.10^4\ M^{-1}.l$].

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur.*)

ENZYMOLOGIE. — *La semi-aldéhyde aspartique déshydrogénase de* Saccharomyces cerevisiæ. *Régulation par répression et rétro-contrôle.* Note (*) de M^lle **Yolande Surdin**, M. **Youri Karassevitch** et M^me **Huguette de Robichon-Szulmajster**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Chez *S. cerevisiæ*, le principal inhibiteur de la semi-aldéhyde aspartique déshydrogénase est l'homocystéine, avant-dernier produit de la voie de biosynthèse de la méthionine. Par contre, les résultats présentés permettent de supposer que la synthèse de cette enzyme est contrôlée par la thréonine, autre produit final de cette chaîne de biosynthèse.

Nous avons précédemment décrit (1) quelques propriétés de la semi-aldéhyde aspartique (ASA)-déshydrogénase de *Saccharomyces cerevisiæ*. Nous avons notamment mis en évidence la capacité de cette enzyme d'être activée par le L-aspartate et le L-glutamate, propriété qui peut être considérée comme un effet de régulation métabolique agissant en sens inverse des mécanismes de régulation par répression et rétro-inhibition. Certains résultats concernant ce dernier type de régulation de l'activité et de la synthèse de l'ASA-déshydrogénase de *S. cerevisiæ* sont rapportés dans la présente Note.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles précédemment employées [(1), (2), (3)].

*Régulation par inhibition de l'activité de l'enzyme.* — De nombreux acides aminés inhibent l'activité de cette enzyme lorsqu'ils sont essayés à la concentration de $10^{-1}$ M. Seules l'homocystéine et la cystéine sont inhibitrices à la concentration de $1.10^{-3}$ M. Les valeurs des Km pour les différents substrats et quelques constantes d'inhibition sont portées dans le tableau I. Toutes les inhibitions, qu'elles soient faibles ou fortes, sont compétitives vis-à-vis du substrat aminé. Au contraire, ces inhibitions sont non compétitives vis-à-vis des deux autres substrats de la réaction, phosphate et TPN. Les caractères qualitatifs et quantitatifs de ces inhibitions restent inchangés en présence de glutamate, dont l'effet est, par conséquent, limité à l'augmentation de la $V_{max}$. Il est intéressant de remarquer que le Km pour l'ASA, le Ki pour l'homocystéine ainsi que l'affinité pour le glutamate sont du même ordre de grandeur.

Les inhibiteurs qui ont été étudiés ne sont pas stéréospécifiques. On pourrait donc se demander si l'inhibition due à l'homocystéine n'est pas un effet de réduction de groupements —SH de l'enzyme. Mais on a vu précédemment (1) que celui-ci n'est, au contraire, pleinement actif qu'en présence de concentrations de 2-merceptoéthanol (2-ME) qui sont au moins dix fois supérieures à celles de l'homocystéine. Les mesures d'inhibition étant toujours effectuées en présence d'un excès de 2-ME, on ne pourrait donc s'attendre qu'à un effet de stimulation de l'homocystéine mais non d'inhibition. De plus, bien que moins actifs, les autres inhibiteurs tels que la

TABLEAU I.

*Affinités de l'ASA-déshydrogénase envers quelques substrats, inhibiteurs et activateurs de la réaction.*

| Substrats. | Km (*). | Inhibiteurs. Ki. Homocystéine (D ou L). | Thréonine (D ou L). | β OH-valine. | Nature des inhibitions. |
|---|---|---|---|---|---|
| ASA...... | $1,1.10^{-2}$ M | – | – | – | Compétitive |
| $HK_2PO_4$... | $1,3.10^{-3}$ M | $9.10^{-3}$ M | $8.10^{-2}$ M | $5.10^{-2}$ M | Non compétitive |
| TPN...... | $2,8.10^{-4}$ M | – | – | – | » |

| Activateurs. | |
|---|---|
| L-glutamate...................... | 50 % de l'activité maximale $= 1.10^{-2}$ M |
| L-aspartate...................... | |

L'activité enzymatique est mesurée de la manière suivante : diéthanolamine, 0,1 M, pH 8,6, 2-ME, $2.10^{-2}$ M; $HK_2PO_4$, $2.10^{-2}$ M; ASA, $2.10^{-3}$ M; TPN, $1.10^{-3}$ M; les concentrations des substrats, inhibiteurs et activateurs sont variées indépendamment. La réaction est initiée par l'addition de TPN et la variation de l'extinction à 340 mμ est mesurée toutes les 30 s, pendant 3 mn, à 28°.

(*) Ces valeurs sont en bon accord avec les déterminations antérieures de Black et Wright (¹).

TABLEAU II.

*Régulation de la synthèse de l'ASA-déshydrogénase.*

| Additions au milieu minimal (à conc. finale $2.10^{-3}$ M en forme L). | Unités (¹) par milligramme de protéine. | Variations de la quantité d'enzyme formée (%). |
|---|---|---|
| Sans addition (²)................ | 116 | – |
| Thréonine...................... | 113 | 0 |
| Homosérine.................... | 112 | 0 |
| Lysine......................... | 101 | – 13 (⁴) |
| Isoleucine..................... | 129 | – 11 (⁴) |
| Méthionine (³).................. | 226 | + 102 |

(¹) Une unité enzymatique est définie par la quantité d'enzyme causant une variation d'extinction de $1.10^{-3}$ par minute, à 340 mμ et à 28°.

(²) Moyenne de six expériences (valeurs extrêmes : 78-140).

(³) Moyenne de cinq expériences (valeurs extrêmes : 177-255).

(⁴) Ces différences ne peuvent être considérées comme significatives dans nos conditions expérimentales.

thréonine ou l'hydroxyvaline (*voir* tableau III) ne sont pas réducteurs et produisent des inhibitions possédant les mêmes caractéristiques que celle due à l'homocystéine.

C'est pourquoi, l'homocystéine étant en fait le métabolite qui précède immédiatement la méthionine, il nous semble que, malgré l'absence de stéréospécificité, l'inhibition qu'elle produit doit plus vraisemblablement être attribuée à un effet de régulation par rétro-contrôle. Le produit qui en est responsable serait donc cette fois, non le dernier, mais l'avant-dernier produit de la chaîne métabolique considérée.

*Régulation de la synthèse de l'enzyme.* — Les résultats résumés dans le tableau II montrent que la quantité d'ASA-déshydrogénase synthétisée n'est pas significativement modifiée par la culture en présence de thréonine, homosérine, lysine ou isoleucine. Au contraire, la culture en présence de méthionine conduit, en moyenne, à un doublement de la quantité d'ASA-déshydrogénase formée. Cet effet de dérépression peut être interprété de la manière suivante : si l'on admet que la synthèse d'ASA-déshydrogénase est, en fait, contrôlée par la thréonine, on doit admettre qu'elle se trouve déjà réprimée par la thréonine endogène; l'addition de méthionine, qui provoque la répression de l'homosérine déshydrogénase (3), diminue de ce fait la concentration de thréonine endogène; ceci est mis en évidence par l'abaissement du taux de croissance et son rétablissement par l'addition de thréonine. Ce serait alors cette diminution de la concentration endogène de thréonine qui entraînerait la dérépression de l'ASA-déshydrogénase.

Deux résultats semblent être en faveur de cette hypothèse :

1° La culture d'une souche auxotrophe pour la thréonine en concentration limitante de thréonine a permis d'augmenter le niveau d'ASA-déshydrogénase de 40 %;

2° Chez un mutant dont l'aspartokinase est non répressible par la thréonine, la synthèse de l'ASA-déshydrogénase n'est pas modifiée par la méthionine, alors que, chez ce mutant, l'homosérine déshydrogénase reste répressible par la méthionine. Le caractère étant récessif, il semble probable qu'il s'agisse d'une mutation de type Répresseur.

Chez *S. cerevisiæ*, la synthèse de l'ASA-déshydrogénase, comme celle de l'aspartokinase, serait donc contrôlée par le même répresseur exogène, la thréonine, tandis que son principal inhibiteur métabolique est l'homocystéine, substrat intermédiaire précédant immédiatement la méthionine.

Les propriétés de l'ASA-déshydrogénase présente dans les extraits après culture dans différentes conditions, de même que celles de l'ASA-déshydrogénase du mutant non répressible, sont inchangées.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, Y. SURDIN et Y. KARASSEVITCH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3213.

(2) H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER et D. CORRIVAUX, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(3) Y. KARASSEVITCH et H. DE ROBICHON-SZULMAJSTER, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(4) S. BLACK et N. G. WRIGHT, *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 31.

(5) Ce travail a bénéficié de l'aide de la National Science Foundation (Grant G 14.856), du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique (Convention 61 FR 063) et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

(*Laboratoire d'Enzymologie du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

## *ERRATUMS.*

(*Comptes rendus* du 11 février 1963.)

Note présentée le 28 janvier 1963, de MM. *Jean Ch. Viénot* et *Jean Bulabois*, Résolution temporelle de l'émission laser par photographie ultra-rapide en défilement continu :

Page 1477, 12e et 13e lignes, *au lieu de* $\Delta\lambda = 0{,}16.10^{-4}$ Å, qui est à rapprocher de la largeur moyenne $\Delta\lambda = 0{,}19.10^{-4}$ Å, *lire* $\Delta\lambda = 16.10^{-4}$ Å, qui est à rapprocher de la largeur moyenne $\Delta\lambda = 19.10^{-4}$ Å.

(*Comptes rendus* du 18 février 1963.)

Note présentée le 4 février 1963, de MM. *Pierre Vidal* et *Stefan Wengrzyn*, Sur la stabilité asymptotique d'une équation non linéaire aux différences finies du deuxième ordre :

Pages 1672 et 1673, sur toute l'étendue de cette Note, le signe Γ doit être supprimé, étant employé ici à la place d'un autre signe qui n'existe pas en typographie et qui concerne la fonction escalier.

(*Comptes rendus* du 4 mars 1963.)

Note présentée le même jour, de M. *Marcel de Botton*, Recherches sur les méthylcyclohexylaldéhydes. Préparation et condensation avec l'acétone des α-mono- et α, α-diméthylcyclohexylaldéhydes :

Page 2188, 3e et 4e lignes, *au lieu de* calculé %... N 18,18; trouvé %... N 18,26; *lire* calculé %... N 16,18; trouvé %... N 16,26.

Note présentée le 25 février 1963, de M. *Claude Klein*, La phase « normande » et la phase « angevine » de l'orogenèse cadomienne :

Page 2198, 3e ligne, *au lieu de* malgré le rejet des directions héritées, *lire* malgré le rejeu des directions héritées.

(*Comptes rendus* du 11 mars 1963.)

Note présentée le 25 février 1963, de M. *Claude Klein*, Phénomènes de réactivation tectonique et tectonique de revêtement en Armorique :

Page 2448, 13e ligne en remontant, *au lieu de* orienté Nord-Sud-Ouest - Est-Nord-Est, *lire* Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

### Ouvrages reçus pendant les séances de février 1963.
(*suite et fin.*)

*Acta physiologica scandinava*, vol. 58, suppl. 202. *The rate of secretion and electrolyte content of normal gastric juice*, by Bengt Nordgren. Thèse, Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1963; 1 fasc. 23 cm.

*Acta universitatis upsaliensis*, 19. *Studies of linear and toroidal pinch discharges*, by Sven Svennerstedt. Thèse, Uppsala, Almsqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1963; 1 fasc. 26 cm.

Kungl. Skogs-och Lautbruksakademien. Minneskrift. *Svenskt jordbruk och skogsbruk* 1913-1962. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Catalogue photographique du ciel. *Zone Uccle-Paris* (Déclinaison entre + 33° et + 36°). Vol. II. *Coordonnées rectilignes des étoiles des clichés centrés sur la déclinaison* + 35° (1900,0). Paris, à l'Observatoire, 1962; 1 vol. 27 cm.

### Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1963.

Collection du Conservatoire National des Arts et Métiers. *Physique appliquée aux industries du vide et de l'électronique*. Tome I. *Technique du vide. L'électron libre. L'électron producteur de lumière*, par Georges-Albert Boutry. Paris, Masson, 1962; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Louis Leprince-Ringuet).

Pure and applied mathematics. Vol VI. *Differential equations : geometric theory*, by Solomon Lefschetz. Second edition. New York, London, Interscience publishers, s. d.; 1 vol. 23,5 cm.

*Digestion de la chitine chez les actiniaires* (Cœlentérés anthozoaires), par Charles Jeuniaux. Extrait des *Cahiers de biologie marine*, t. III, 1962; 1 fasc. 26 cm.

*Observations au microscope électronique sur le calcaire à pâte fine entrant dans la constitution de structures stromatolithiques du viséen moyen de la Belgique*, par Ch. Grégoire et Cl. Monty. Extrait des *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. 85, 1961-1962, n° 10, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

*L'évolution biochimique et la radiation physiologique des systèmes biochimiques chez les animaux*, par Marcel Florkin. Extrait du *Vth International Congress of Biochemistry*, Moscow 10th-16th August 1961. Symposium n° III, n° 202. Oxford, Pergamon Press; 1 fasc. 22 cm.

Académie royale de Belgique. Bulletin de la Classe des sciences, 5e série, t. XLVIII, 1962-8. Extrait. *La régulation isosmotique intracellulaire chez les Invertébrés marins euryhalins*, par Marcel Florkin. Bruxelles, Palais des Académies, 1962; 1 fasc. 25 cm.

*Die Flimmerbewegung bei Wirbeltieren und der Feinbau des Flimmerepithels in der Arbeiten von G. C. Valentin* (1810-1883) *aus den Jahren* 1834-1842, von *E. R. Müllener.* Bern, Anatomisches Institut, 1962; 1 fasc. 22,5 cm.

*Die Forschungsberichte des Landes nordrhein-Westfalen im Echo der Fachpresse.* Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, 1962; 1 vol. 24 cm.

Republica Argentina. Secretaria de Marina. Servicio de hidrografia naval. *La forma de los Clastos*, por Nicolas Konzewitsch. Buenos-Aires, 1961; 1 vol. 25,5 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. *Paléozoïque supérieur d'Aktionbinsk*, près *de l'Oural*, par Alekseï Konstantinovitch Zamarenov. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Traits principaux de la géologie et de la météorologie dans le gisement de Goul'chad*, par Katia S. Gazigova. Alma-Ata, 1962; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

The University of the State of New York. The state education department. State Museum and science service. Geological Survey, Albany, 1962. *Map and Chart*, series nº 5. Geological Map of New York, 1961; 1 atlas 86 cm × 93 cm.

Cuadernos de historia de la Salud publica. 19. *Cincuentenario de la muerte del Dr. Joaquin Albarran*; 20. *Finlay : polemica permanente*, por Cesar Rodriguez Exposito. Segunda edición. La Habana, Ministerio de Salud publica, 1962; 2 vol. 22 cm.

*Physique générale et expérimentale*, d'après le traité de J. Lemoine et A. Blanc. 3e édition, en 8 volumes, par MM. Pierre Fleury et Jean-Paul Mathieu. Tome I. *Mécanique physique;* Tome II. *Chaleur. Thermodynamique. États de la matière;* Tome III *Vibrations mécaniques. Acoustique;* Tome IV. *Images optiques;* Tome V. *Lumière;* Tome VI. *Électrostatique. Courants continus. Magnétisme;* Tome VII. *Courants alternatifs. Ondes hertziennes;* Tome VIII. *Atomes. Molécules. Noyaux.* Paris, Éditions Eyrolles, 1963; 8 vol. 24,5 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Théorie d'une métrologie du champ magnétique terrestre basée sur la résonance de noyaux atomiques polarisés*, par G. Bonnet. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2035. Grenoble, Centre d'Études nucléaires, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Id. *La pompe à diodes, son application au comptage de particules nucléaires et à la détection des excursions rapides de puissance d'une pile atomique*, par Georges Nicolo. Thèse.Rapport C. E. A., nº 2185. *Détermination de la forme des impulsions lumineuses très brèves. Application aux phénomènes de scintillation*, par Yves Koechlin. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2194. *Contribution à l'étude de la résonance nucléaire dans les corps ferromagnétiques*, par Claude Robert. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2213. *Étude du plutonium par spectroscopie à haute résolution : contribution à la classification du spectre d'arc et détermination du moment magnétique de* $^{239}$Pu, par Simon Gertenkorn. Thèse. Rapport C. E. A., nº 2238. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1962; 4 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MERCREDI 17 AVRIL 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

---

## INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **André Lichnerowicz**, élu membre de la Section de Mécanique le 14 janvier 1963, en remplacement de M. *Joseph Pérès*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques et M. **Étienne Wolff**, élu membre de la Section de Zoologie, le 11 février 1963, en remplacement de M. *Christian Champy*, décédé, est introduit par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture du décret, en date du 5 mars 1963, approuvant l'élection de M. **Lichnerowicz** et de celui du 19 mars 1963, approuvant celle de M. **Wolff**; il leur remet la Médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs Confrères.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Mémorial des sciences mathématiques. Fascicule CLIV. *Algèbre noethérienne non commutative*, par MM. Léonce Lesieur et Robert Croisot.

2° Comité consultatif d'électricité auprès du Comité international des poids et mesures. 9e *session*, 1961 (5 *octobre*).

3° Comité consultatif de photométrie auprès du Comité international des poids et mesures. 5e *session*, 1962 (14-16 *mai*).

4° *Hommage aux Frères Lumière* (Inauguration du monument élevé à Lyon le 30 septembre 1962).

5° International atomic energy agency. *List of references on nuclear energy.*

6° *Studies of nuclear properties by coincidence spectrometer methods. Decay schemes and transition probabilities.* Inaugural dissertation by JAN LINDSKOG (Uppsala).

7° *Flore générale de la Belgique*, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes.* Volume IV, fascicule II, par ANDRÉ LAWALRÉE.

8° Institut des parcs nationaux du Congo et du Rwanda. *Exploration du Parc national de l'Upemba.* Mission G. F. DE WITTE en collaboration avec W. ADAM, A. JANSSENS, L. VAN MEEL et R. VERHEYEN (1946-1949). Fascicules 65, 66.

9° Id. *Exploration du Parc national de la Garamba.* Mission H. DE SAEGER en collaboration avec P. BAERT, G. DEMOULIN, I. DENISOFF, J. MARTIN, M. MICHA, A. NOIRFALISE, P. SCHOEMAKER, G. TROUPIN et J. VERSCHUREN (1949-1952). Fascicules 30 à 36.

10° Id. *Contribution à la connaissance des lycaons au Parc national de la Kagera*, par GUY DE LEYN.

11° Université de Lvov. ABBA EFIMOVITCH GLAOUBERMAN. *Kvantova mekhanika* (*Mécanique quantique*).

12° *Annual report of the executive committee of the international mathematical Union to the national adhering organizations for the period january 1 to december* 31, 1962.

## DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— MM. **JEAN LECOMTE** et **GEORGES CHAMPETIER**, à l'Assemblée annuelle que tiendra la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**, à Paris, le 16 mai 1963, au cours de laquelle sera célébré le Centenaire de la naissance de **CHARLES MOUREU**;

— M. **THÉODORE MONOD**, à la huitième Assemblée générale et à la neuvième Réunion technique de l'**UNION INTERNATIONALE POUR LA PROTECTION DE LA NATURE ET DE SES RESSOURCES**, qui se tiendront conjointement à Nairobi, Kenya, du 16 au 24 septembre 1963.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Condition de non aspiration d'air lors d'une fermeture partielle instantanée de l'extrémité aval d'une conduite forcée horizontale.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Établissement des expressions donnant les valeurs limites qui conditionnent l'aspiration d'air.

Nous supposons que la section ouverte à l'extrémité aval d'une conduite forcée horizontale diminue instantanément de $s_0$ à $s_1$, valeurs auxquelles correspondent les débits de régime permanent $q_0$ et $q_1$ :

$$q_0 = m s_0 \sqrt{2 g y_0},$$
$$q_1 = m s_1 \sqrt{2 g y_0},$$

sous la pression statique $y_0$, en négligeant les termes de mise en vitesse et de pertes de charge.

Nous considérons les grandeurs relatives [1]

$$q' = \frac{q}{q_0}, \qquad q'_1 = \frac{q_1}{q_0}, \qquad \xi' = \frac{\xi}{\xi_*}, \qquad y'_0 = \frac{y_0}{\xi_*},$$

avec

$$\xi_* = \frac{a q_0}{g S}.$$

Avec ces grandeurs relatives, les paraboles $\psi_0$ et $\psi_1$ correspondent aux ouvertures $s_0$ et $s_1$ :

$$\xi = -y_0 + \frac{q^2}{2 g m^2 s_0^2} = -y_0\left(1 - \frac{q^2}{q_0^2}\right),$$
$$\xi = -y_0 + \frac{q^2}{2 g m^2 s_1^2} = -y_0\left(1 - \frac{q^2}{q_1^2}\right)$$

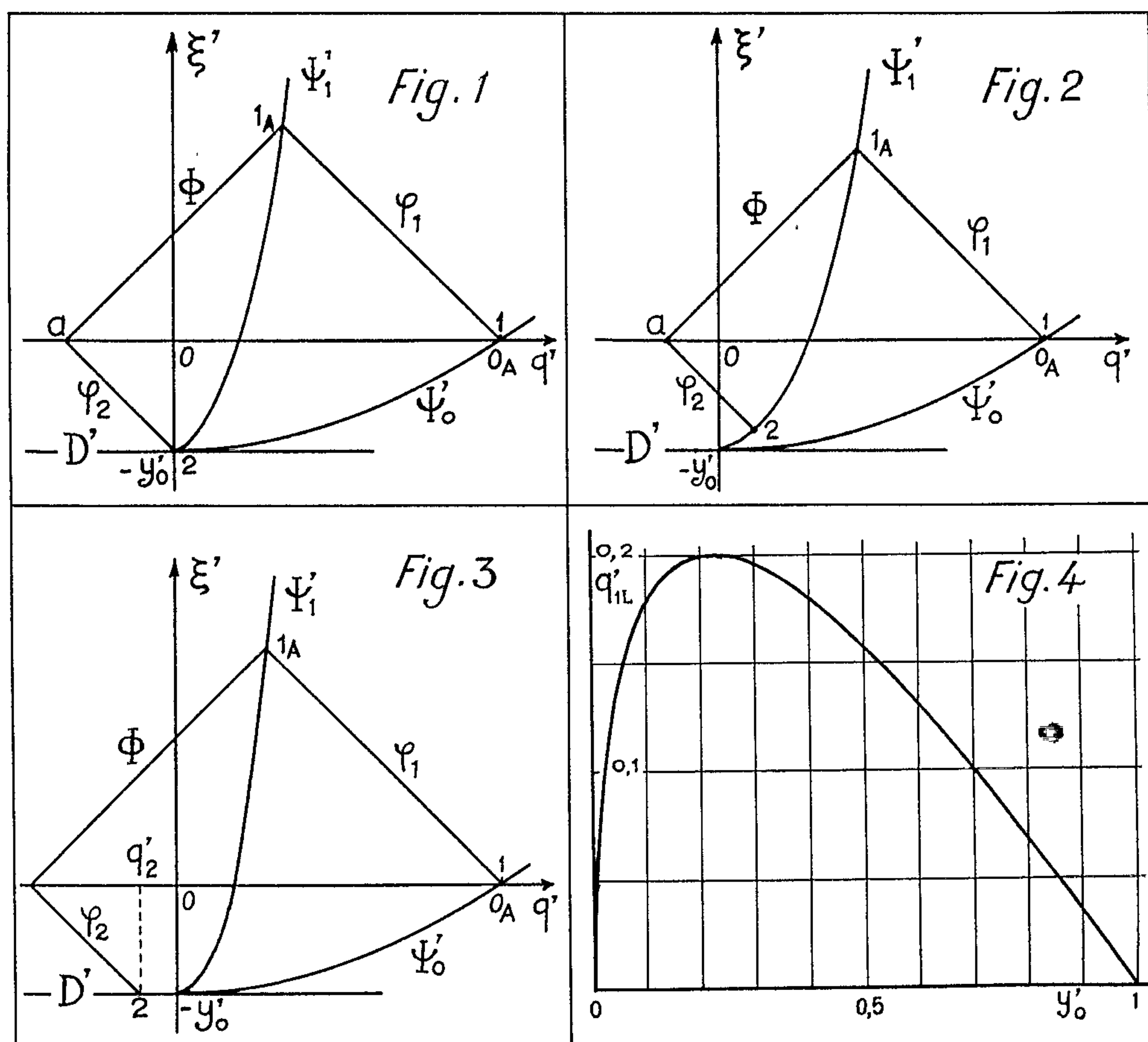
font place aux paraboles $\psi'_0$ et $\psi'_1$ d'équations

$$\xi' = -y'_0\,(1 - q'^2) \qquad \text{pour } \psi'_0,$$
$$\xi' = -y'_0\left(1 - \frac{q'^2}{q_1'^2}\right) \qquad \text{pour } \psi'_1.$$

La construction graphique appliquée aux grandeurs relatives met en évidence (*fig.* 1) le cas limite correspondant à l'apparition des cavitations. L'unité de temps provisoire étant prise égale à la durée $\mu$ d'un aller retour d'onde le long de la conduite, l'unité de temps en valeur relative est égale à 1. Le point de fonctionnement en A, situé en $0_A$ dans le régime permanent

initial reste en $1_A$ sur $\psi'_1$, pendant la première unité de temps, puis en 2 durant la seconde unité de temps : sur la figure 1, le point 2 est sur $O\xi'$ avec l'ordonnée $-y'_0$ confondu avec le sommet commun des paraboles $\psi'_0$ et $\psi'_1$.

On voit que si la droite $\varphi_2$ était placée un peu plus à droite (*fig.* 2) le point 2 serait à son intersection avec $\varphi'_1$ : il y aurait, durant la deuxième unité de temps, une certaine pression et un certain débit d'écoulement




en A. Au contraire, si la droite $\varphi_2$ était plus à gauche (*fig.* 3) le point 2 serait à son intersection avec la droite D' d'ordonnée $-y'_0$ et il y aurait aspiration d'air avec un débit égal à $|q'_2|$, $q'_2$ désignant l'abscisse du point 2.

La figure 1 correspond donc bien au cas limite cherché. Le point $a$ a pour coordonnées $-y'_0$ et 0, et les coordonnées du point $1_A$ sont, par suite :

$$q'_{1A} = \frac{1 - y'_0}{2}, \qquad \xi'_{1A} = \frac{1 + y'_0}{2}.$$

Ce point étant sur la parabole $\psi'_1$, on doit avoir

$$\frac{1 + y'_0}{2} = -y'_0 \left[ 1 - \frac{(1 - y'_0)^2}{4 q'^2_1} \right].$$

On en déduit la valeur limite de $q'_1$, que nous appelons $q'_{1L}$ :

$$(1)\qquad q'_{1L} = \frac{(1 - y'_0)\sqrt{y'_0}}{\sqrt{2(1 + 3y'_0)}}.$$

La courbe de la figure 4 donne les valeurs de $q'_{1L}$ en fonction de $y'_0$ calculées au moyen de cette relation.

Si l'on passe aux valeurs absolues, la relation (1) prend la forme

$$(2)\qquad \frac{q_{1L}}{q_0} = \frac{(\xi_* - y_0)\sqrt{y_0}}{\xi_*\sqrt{2(\xi_* + 3y_0)}}$$

ou

$$q_{1L} = \frac{gS}{a}\,\frac{\left(\frac{aq_0}{gS} - y_0\right)\sqrt{y_0}}{\sqrt{2\left(\frac{aq_0}{gS} + 3y_0\right)}}.$$

La valeur limite $q_{1L}$ étant ainsi calculée, il résulte de ce qui précède qu'on doit avoir

$$q'_1 > q'_{1L} \qquad \text{ou} \qquad q_1 > q_{1L}$$

pour qu'il n'intervienne pas d'aspiration d'air.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 692.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application de la théorie de la fusion au nouveau modèle étendu de particules élémentaires.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vigier** et **Louis de Broglie.**

Partant du modèle du rotateur relativiste ([1]), on développe l'idée que la fusion résulte des interactions fortes associées aux nouvelles invariances de jauge internes, toutes les particules non leptoniques résultant, suivant une suggestion de Yukawa ([2]), de la combinaison de quatre particules fondamentales.

Une des applications les plus remarquables de la théorie de la « fusion » ([3]) (proposée initialement par l'un de nous (Louis de Broglie) pour expliquer l'existence de spins 0 et 1 en composant deux particules de spin 1/2) est fournie aujourd'hui par des modèles dits composés de particules élémentaires ([4]). C'est ainsi, par exemple, que leur principal initiateur, Sakata ([5]), a proposé d'expliquer l'existence des bosons et des hypérons (résonances comprises) à partir de la fusion de trois particules fondamentales [les nucléons N ($p$, $n$) et $\Lambda$) et de leurs antiparticules.

Celles-ci peuvent être associées ([6]) en un « Sakaton »

$$\xi_\alpha = \begin{pmatrix} p \\ n \\ \Lambda \end{pmatrix} \tag{1}$$

élément de base ([7]) d'une représentation du groupe isobarique $SU_3$. Les termes $\xi_\alpha \bar{\xi}_\alpha$ ($\bar{\Lambda}$ étant les antiparticules de $\Lambda$) donnent les bosons $\Pi\,(N\bar{N})$ $K\,(N\bar{\Lambda})$, la combinaison de deux « sakatons » et d'un « antisakaton » fournissant $3^3 = 27$ hypérons (et résonances) parmi lesquels on retrouve les hypérons $\Sigma\,(N\bar{N}\Lambda)$ et $\Xi\,(\bar{N}\Lambda\Lambda)$ ainsi que de nombreuses résonances. Des combinaisons de 4 et 5 sakatons (ou plus) fournissent évidemment des bosons et hypérons plus lourds associés à des représentations d'ordre plus élevé de $SU_3$.

Ceci revient en somme à analyser la structure interne des particules dites « élémentaires » en la considérant comme somme de particules et d'antiparticules fondamentales un peu à la manière dont on a expliqué la structure des noyaux atomiques à l'aide d'édifices nucléoniques. Il est également possible d'introduire dans cette étude des modèles (en couche, etc.) tirés de la théorie des modèles nucléaires, et même de construire (ce que nous ferons par la suite) une table « à la Mendeléev » des particules possibles associées au modèle considéré.

Il faut toutefois remarquer que la théorie de Sakata, si impressionnante qu'elle soit par ses résultats, laisse ouvertes nombre de questions fondamentales : soit en particulier :

*a.* Quelle est la nature physique des nouveaux nombres quantiques internes $T\,(T_3)$, S et B attribués aux particules fondamentales N et $\Lambda$, et aux structures composées?

*b*. Est-il possible de justifier le choix fait par Sakata [ou Goldhaber ([8]) ou Markov ([9])] des particules fondamentales utilisées pour construire les édifices constituant les autres particules élémentaires ?

*c*. Quelle est la nature du lien (ou « glu » suivant l'expression des Américains) responsable d'une telle fusion? Sous une autre forme : quelle est la dynamique interne de telles structures composées? Cette question était également laissée ouverte dans la version initiale de la théorie de la fusion.

L'objet de la présente Note est de discuter la nature des réponses apportées aux questions précédentes par le nouveau modèle de particules étendues (dit du rotateur relativiste) élaboré récemment ([1]). Nous nous proposons également, en appliquant de façon systématique les idées de base de la théorie de la fusion, de construire la table des particules possibles résultant d'une identification proposée par Yukawa ([2]) des quatre particules fondamentales associées au modèle du rotateur relativiste.

Comme on sait ([1]) le modèle dont nous partons repose sur l'idée que les particules ne sont pas des points mathématiques (définis par leurs coordonnées $x_\mu$ dans l'espace de Minkowski), mais des structures matérielles étendues enfermées dans des hypertubes ayant les dimensions transversales du « cœur dur » de Hofstaedter ([10]). Leur comportement cinématique peut être décrit, en première approximation, par les coordonnées d'un point central [centre de matière ([11])] et celles de deux systèmes d'axes (tétrapodes d'Einstein) L et T centrés sur lui. La rotation en bloc de L et T par rapport au repère de l'observateur correspond au spin. La rotation relative (interne) de L et T (définie par six paramètres nouveaux $\omega^*$) peut être décrite ([1]) dans le cadre des représentations du groupe bilatéral des rotations complexes à trois dimensions $SO_3^*$ isomorphe au groupe de Lorentz. Si l'on suppose, en outre, que dans le cas des baryons la quadrivitesse du point central $\dot{x}_\mu = dx_\mu/d\tau$ coïncide avec le vecteur du genre temps de T alors le groupe interne isobarique est représenté par :

$$G = SO_3^+ \times SO_3^- \times SO'_3,$$

les deux premiers facteurs étant deux groupes de rotations complexes à trois dimensions, le troisième étant un groupe de rotation réel.

La fonction d'onde la plus générale d'une particule élémentaire étendue s'écrit alors sous la forme générale ([1]) :

$$(2) \qquad \Phi = \exp\left(-iMc^2\frac{\tau}{\hbar}\right)\psi_e(x_\mu)\,Z\,(l^+, l^-, s'; m^+, m^-, m')\,(\omega^*).$$

Le premier facteur correspond à l'horloge associée par l'un de nous (Louis de Broglie) à chaque particule. Le second facteur correspond à la fonction d'onde habituelle [représentation irréductible du groupe de Lorentz externe suivant les idées de Dirac ([12])]. Le troisième facteur est une des fonctions propres du groupe interne G, les nombres quantiques $l^+\, m^+$,

$l^- m^-, s' m'$ correspondant aux valeurs propres des opérateurs infinitésimaux $J^{+2}$, $J_3^+$, $J^{-2}$, $J_3^-$, $S'^2$, $S'_3$ associés aux groupes $SO_3^+$, $SO_3^-$ et $SO'_3$.

Avant de revenir aux problèmes soulevés initialement, nous allons montrer que cette hypothèse paraît compatible avec la forme $u = u_0 + v$ que la théorie de la double solution donne à la fonction d'onde en dehors de la région interne de non-linéarité. En effet, nous venons d'être amenés à considérer la fonction d'onde d'une particule comme le produit d'une fonction « interne » I par une fonction « externe » E, cette dernière satisfaisant à l'équation d'onde usuelle de la Mécanique ondulatoire. Désignant alors par $\vec{r}$ le rayon-vecteur compté à partir du centre de la particule, on peut admettre que la fonction I, très grande dans la région interne, se prolonge à l'extérieur sous la forme $I = I_0(\vec{r}) + C$, où $I_0$ tend rapidement vers zéro quand $\vec{r}$ augmente et où C est une constante non nulle. Quant à E, par hypothèse solution de l'équation linéaire usuelle, on peut l'écrire :

$$E = \frac{a(r)}{C} \exp(2\pi\nu_0 t), \qquad \text{avec} \quad \nu_0 = \frac{m_0 c_3}{h}.$$

Si l'on substitue les expressions précédentes dans $u = IE$ et si l'on tient compte du fait que dans la très petite région interne, $a(\vec{r})$ est sensiblement constante, on trouve :

$$u = a_0(\vec{r}) \exp(2\pi\nu_0 t) + a(\vec{r}) \exp(2\pi\nu_0 t),$$

ce qui est bien de la forme $u = u_0 + v$. La présence du même facteur de phase $\exp(2\pi\nu_0 t)$ dans $u_0$ et dans $v$ est bien en accord avec l'idée que la particule est assimilable à une horloge toujours en synchronisme avec l'onde $v$ environnante.

Ceci posé le modèle fournit les réponses suivantes aux trois questions précédentes :

*a*. Les nouveaux nombres quantiques correspondent à la quantification des paramètres cinématiques décrivant les mouvements internes des particules étendues. Plus précisément, on a la correspondance :

$$T_3 = J_3^+ \quad \text{dans } SO_3^+.$$
$$\frac{S}{2} = J_3^- \quad \text{dans } SO_3^-;$$
$$-\frac{B}{2} = S'_3 \quad \text{dans } SO'_3;$$

*b*. Les fonctions $Z(l^+)$, $l^-$, $s'$; $m^+$, $m^-$, $m'$) ($\omega^*$) constituent les vecteurs de base des représentations irréductibles d'ordre fini, $D(l^+, l\ )$ de G.

Dans ces conditions, si l'on considère que la représentation $D(0, 0)$ $s' = m' = 0$ correspond au vide, on constate, avec Yukawa, que les états excités internes les plus bas correspondent aux deux représentations

D (1/2, 0) et D (0, 1/2) avec $s' = m' = 1/2$. Ils se groupent manifestement en deux doublets :

$$(3) \quad \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right) \\ Z\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; -\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} V^+ \\ \Lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z\left(0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0,\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ Z\left(0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{pmatrix}$$

qui peuvent être associés en un « Yukawon » [c'est-à-dire un spineur interne de Dirac D (1/2, 0) ⊕ D (0, 1/2)] :

$$(4) \qquad \Phi_\alpha = \begin{pmatrix} p \\ n \\ V^+ \\ \Lambda \end{pmatrix}$$

qu'on doit substituer au Sakaton de $SU_3$. On remarque immédiatement que l'introduction de la particule $V^+$ ($T = 0$, $S = 1$, $B = 1$, $m \simeq 1550$ MeV) rétablit la symétrie entre baryons et leptons fondamentaux, rompue par la découverte récente ([13]) d'un second neutrino.

On sait alors ([14]) que mathématiquement toute représentation externe ou interne d'ordre plus élevé peut être obtenue par produit direct d'éléments du Yukawon en suivant la formule de Clebsch-Gordan :

$$(5) \qquad D(k, l) \otimes D(m, n) = D(k+m, m+n) \oplus \ldots \oplus D(|k-m|, |l-n|).$$

*c.* Le lien qui tient ensemble les assemblages d'éléments du Yukawon est tout simplement fourni par des champs vectoriels de Yang et Mills ([14]) associés suivant le formalisme de la jauge locale d'Utiyama ([15]) aux groupes $SO_3^+$, $SO_3^-$, et $SO_2'$ qui constituent le groupe des interactions fortes ([18]) :

$$G_F = SO_3^+ \times SO_3^- \times SO_2'.$$

Ces couplages vectoriels $T_\mu''$, $S_\mu''$ et $B_\mu$ généralisent au modèle considéré les idées essentielles de Sakurai ([17]). L'application au Yukawon des opérateurs infinitésimaux spin isobarique ($J_k^+$), étrangeté (divisé par 2) ($J_k^-$) et nombre baryonique (divisé par 2) conduisent au système de matrices (les $\sigma_k$ étant les matrices de Pauli) $4 \times 4$ :

$$(6) \qquad T_k = \begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \frac{S_k}{2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix} \qquad \text{e} \qquad \frac{B}{2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

qui permettent de généraliser à notre nouveau groupe isobarique interne (isomorphe au groupe de Lorentz) les considérations de Salam ([6]) sur le modèle de Sakata.

Manifestement, si l'on accepte l'idée de Sakurai ([17]) suivant laquelle les constantes de couplages correspondantes $\varepsilon^T$, $\varepsilon^S$ et $\varepsilon^B$ satisfont aux inégalités $\varepsilon^T \ll \varepsilon^S \ll \varepsilon^B$ on dispose des éléments nécessaires pour construire une table « à la Mendeléev » des particules et des résonances. Nous la discuterons dans un prochain travail. La fusion en nombre pair d'unités internes-externes de spin et d'isospin (ou de S/2) conduisant à des bosons :

la fusion en nombre impair conduisant à des hypérons ou aux résonances fermioniques récemment découvertes.

Deux remarques pour terminer :

Si l'on considère chaque boson comme résultant d'une fusion, on peut assimiler par exemple $B_\mu$ au boson vectoriel $\varpi$ (T = S = B = 0, J = 1), obtenu par fusion $\bar{\bar{N}}$ N, et retrouver ainsi le « bootstrap mechanism » des Américains.

Si l'on accepte la proposition de Yukawa ([2]) suivant laquelle les leptons sont obtenus par échange du rôle de L et T, on voit que les quatre leptons fondamentaux appartiennent aux représentations D′ (1/2, 0) et D′ (0, 1/2) d'un groupe $G' = SO_3 \times SO'_3 \times SO''_3$ isomorphe de G. On élimine alors les interactions fortes leptons-leptons en supposant que les constantes de couplage correspondantes sont négligeables. Avec M. Bohm ([16]), l'un d'entre nous (J. P. V.) a pu montrer alors que les interactions faibles sont invariantes sous le groupe interne $G_\omega = SO_3 \times SO'_2$ les courants neutre leptoniques s'éliminant automatiquement. La symétrie de Kyôtô remplace alors la symétrie de Kiew associant les doublets :

(5) $$\begin{pmatrix} \nu_e \\ e^- \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \nu_\mu \\ \mu^- \end{pmatrix}$$

aux expressions de la formule (3).

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) L. de Broglie, D. Bohm, F. Halbwachs, P. Hillion, T. Takabayasi et J.-P. Vigier, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 438.

([2]) Y. Katayama, J.-P. Vigier et H. Yukawa, *Prog. Theor. Physics*, décembre 1962.

([3]) L. de Broglie, *Théorie Générale des Particules à spin* (Gauthier-Villars) Paris 1954.

([4]) S. Sakata, *Lecture at the annual meeting of the Phys. Society of Japan*, 1955.

([5]) S. Sakata, *Prog. Theor. Physics*, 16, 1956, p. 686.

([6]) A. Salam, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 13.

([7]) P. T. Matthews et A. Salam, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 28.

([8]) M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 433.

([9]) M. A. Markov, *Rep. Acad. Sc. U. S. S. R.*, 1955.

([10]) R. Hofstaedter, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1958, p. 214.

([11]) D. Bohm et J.-P. Vigier, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1882.

([12]) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, A, 155, 1936, p. 447.

([13]) J. Steinberger et coll., *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 38.

([14]) Yang et Mills, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 191.

([15]) R. Utiyama, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 1597.

([16]) D. Bohm et J.-P. Vigier, *Phys. Rev. Lett.* (à paraitre).

([17]) J. J. Sakurai, *Ann of Physics*, t. 1, 1959, p. 1.

([18]) L'emploi du groupe abélien $SO'_2$ assure automatiquement la conservation du nombre de baryons.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Remarques au sujet de deux Notes récentes sur le refroidissement d'un corps noir rayonnant dans l'espace.* Note (*) de M. **Gustave Ribaud.**

Dans deux Notes récentes ([1]), Félix Trombe, étudiant expérimentalement le refroidissement nocturne d'un corps noir protégé contre la convection et le rayonnement ambiants, en arrive à conclure que la température limite atteinte est *inférieure* à la température « efficace » du rayonnement provenant de l'espace terrestre.

Une telle conclusion ne peut être retenue; elle serait en contradiction avec le principe de Carnot. Aussi nous a-t-il paru utile d'apporter quelques remarques concernant les mesures de l'auteur.

Et d'abord comment définit-on cette température « efficace » de l'espace terrestre et comment pourrait-on la mesurer de façon précise en un lieu donné ?

Nous inspirant des nombreuses expériences de mesure absolue de rayonnements effectuées par plusieurs physiciens, nous pensons que la meilleure façon de présenter la question est donnée par les deux schémas de la figure 1.

Dans le schéma (*a*) le récepteur noir R est placé au fond d'une cavité à la température $\theta$ fermée par un écran opaque porté également à la température $\theta$; le récepteur prend évidemment cette température $\theta$.

Dans le schéma (*b*) enlevons l'écran; le récepteur va rayonner vers l'espace terrestre et recevoir le rayonnement propre de cet espace.

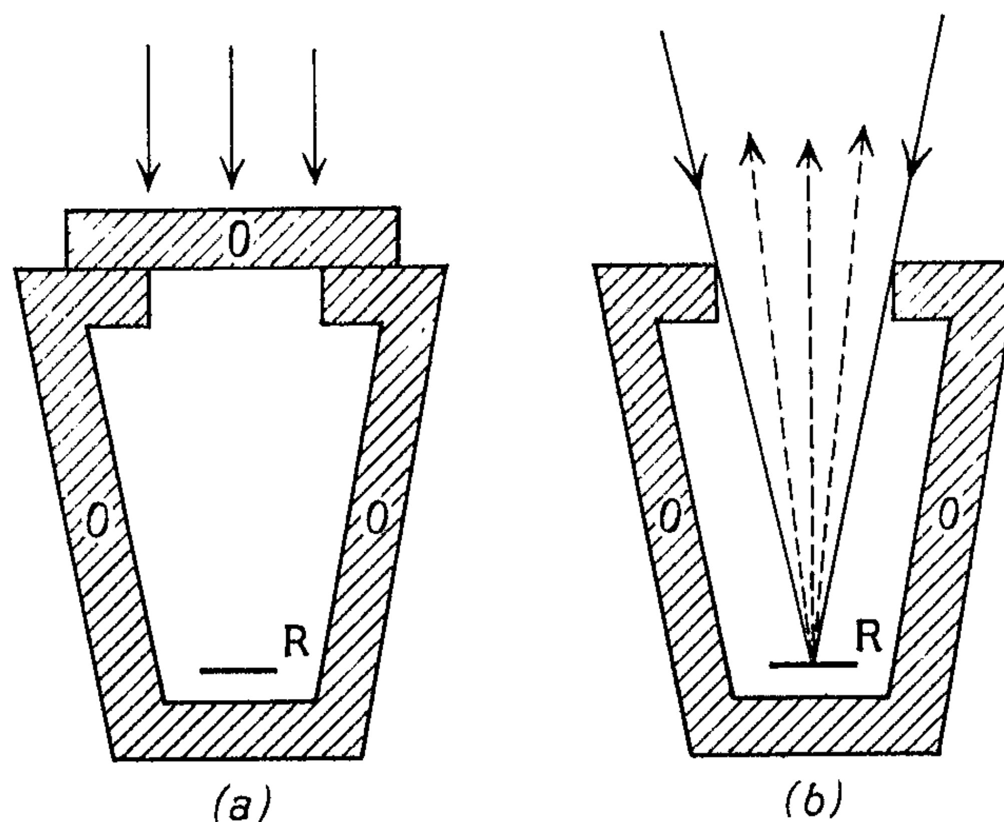
Si, par tâtonnements, nous arrivons à fixer la température $\theta$ de façon que l'enlèvement de l'écran n'entraîne aucune modification de la température du récepteur, nous convenons de dire que $\theta$ mesure alors la température « efficace de l'espace terrestre ». Il y a alors égalité entre l'énergie reçue par le récepteur en provenance de l'espace et celle qu'il rayonne.

On le voit, cette mesure procède en fait d'une méthode de zéro; à notre connaissance elle n'a pas été réalisée sous cette forme, mais la définition ainsi donnée de la température efficace est bien conforme à celle admise par les divers auteurs qui se sont occupés de la question ([2]). Une telle évaluation de la température efficace ainsi définie fournit aux géophysiciens le moyen d'évaluer le rayonnement envoyé par la terre dans l'espace. Les spécialistes de la pyrométrie lui donneraient le nom de « *température de radiation* ».

Au sujet de la mesure schématisée dans la figure 1 (*b*), nous pensons utile de bien préciser que *le récepteur* R *absorbe indifféremment toutes les radiations issues de l'atmosphère et les restitue sous forme d'un rayonnement de corps noir à la température où il se trouve porté.* L'atmosphère intervient évidemment par ses propriétés absorbantes, lesquelles conditionnent son

émission, mais la répartition spectrale de cette émission n'a pas d'influence; seule compte l'énergie totale envoyée sur le récepteur.

Or, F. Trombe, plaçant des écrans de polyéthylène au-dessus du récepteur, voit là une explication de l'anomalie qu'il croit observer (température du récepteur inférieure à celle de l'espace) : « Le polyéthylène présente en effet une grande transparence au rayonnement infrarouge, entre 8 et 13,5 μ où se trouve justement la principale « fenêtre » de l'atmosphère ». On lit également, souligné dans sa conclusion finale : « Cela confirme «l'hypothèse» déjà formulée de l'existence d'un effet de serre *négatif* (ou inversé partiel) dû aux écrans de polyéthylène. »



(a) (b)

En d'autres termes cette interprétation revient à dire que, du fait de la transparence du polyéthylène dans la région correspondant à une zone de longueurs d'onde faiblement absorbée par l'atmosphère, le rayonnement du corps noir vers cette atmosphère va se trouver accru.

D'après la remarque que nous avons tenu à souligner plus haut, la présence de ces écrans ne peut accroître en aucune façon les pertes par rayonnement du récepteur et par suite abaisser sa température. Dans la mesure où ces écrans sont transparents pour une longueur d'onde quelconque, ils ne peuvent en rien modifier, ni le rayonnement incident de l'atmosphère, ni celui émis par le récepteur noir et par suite la température d'équilibre.

On peut toutefois remarquer que, dans le dispositif de l'auteur, les écrans supérieurs, se trouvant à des températures avoisinant l'ambiante, ont une tendance à rayonner vers le récepteur. De même les parois de la dernière enceinte entourant le récepteur sont à une température légèrement supérieure à ce dernier et agissent dans le même sens.

De ce qui précède on peut conclure que l'auteur mesure en fait une température légèrement *supérieure* (et non inférieure) à la température efficace au lieu de l'expérience et l'on peut se demander la raison du désaccord entre cette température et celle « calculée » par lui.

Malheureusement F. Trombe ne donne pas l'origine des valeurs de l'énergie rayonnée *r* (à la température ambiante *t*) adoptées par lui. On a publié des tables de cette énergie, valables pour une station donnée, mais elles ne s'appliquent évidemment pas à d'autres stations dont, en particulier, l'altitude est différente. Peut-être faut-il voir là les causes du désaccord.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 735 et 2013.

(2) BOUTARIC, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1303.

TÉRATOLOGIE VÉGÉTALE. — *La torsion de contrainte des tiges de Cardère* (Dipsacus silvestris *Huds.*) *et la théorie des hélices foliaires multiples.* Note (*) de M. **Lucien Plantefol.**

La torsion de contrainte des tiges de *Dipsacus*, très bien décrite par de Vries, n'a pas été exactement expliquée par lui : La phyllotaxie n'en est pas spiralée. Le point végétatif donne naissance non à deux, mais à une seule hélice foliaire qui se développe en une série de feuilles soudées, oblique et indéfinie, contraignant la tige à la torsion qu'elle réalise.

Le plus bel exemple de *torsions* développées au cours de la croissance de Végétaux est celle qui fut étudiée chez la Cardère (*Dipsacus silvestris* Huds.) principalement par Hugo de Vries. Le grand botaniste hollandais réalisa la sélection d'une race de Cardère qui lui permit l'obtention d'un fort pourcentage de plantes anormales. A partir de graines recueillies sur des pieds tératologiques, en plus de plantes normales qu'il appelle les atavistes, il obtenait une série d'individus dont les malformations étaient très variables, depuis quelques feuilles à deux pointes sur un pied apparemment normal jusqu'à des plantes naines à tige verticale, mais tordue et boursouflée. La morphologie des plantes adultes, confirmée par l'étude de coupes de bourgeon terminal, a permis à de Vries une description très exacte de la race qu'il a maintenue en culture pendant plus de dix générations. L'interprétation des malformations obtenues et particulièrement du type le plus profondément modifié des plantes tordues est possible aujourd'hui à la lumière de la théorie des hélices foliaires multiples.

Il m'a été donné d'étudier deux tiges tordues de Cardère : l'une obtenue récemment dans des cultures expérimentales par Joachim Vieth, du Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Dijon, l'autre provenant des sélections de de Vries lui-même. L'échantillon récent ne constitue pas un cas pur de torsion : il s'est trouvé compliqué par une

Explications de la planche.

I. L'échantillon de collection étudié montrant bases foliaires f. et rameaux axillaires r. a.

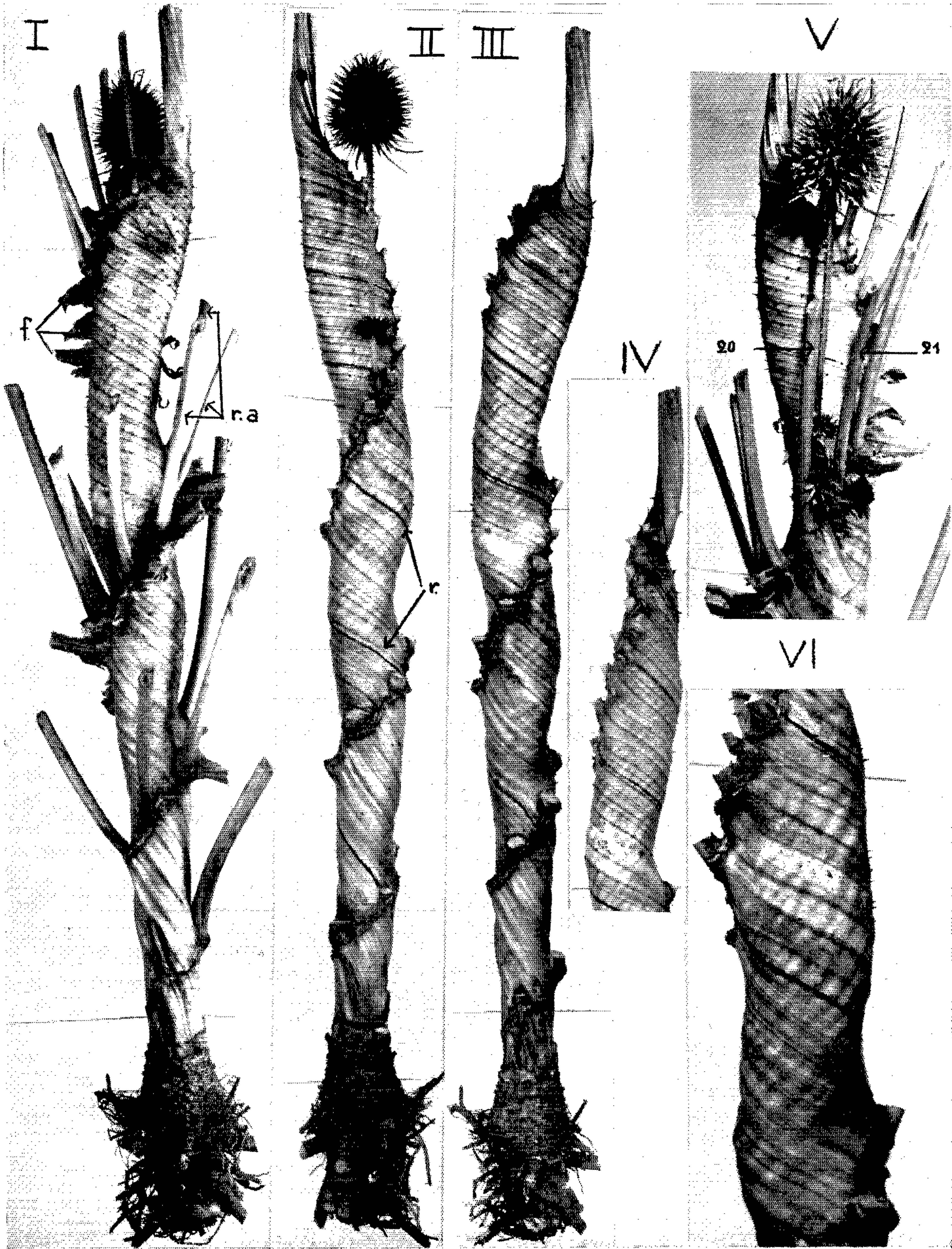
II. La tige a été débarrassée des bases foliaires et les rameaux axillaires ont été coupés. r., deux spires de la ligne de référence tracée à l'encre de Chine. *En haut* est demeuré un rameau surnuméraire portant un gros capitule terminal et quatre petits capitules à sa base. Il provient de ce que de Vries a appelé un *Suturknospe*, bourgeon adventif développé à la suture de deux feuilles, entre les bourgeons axillaires de ces feuilles.

III. Une autre face de la même tige, dont la figure 1 est le décalque.

IV. La partie terminale de la torsion montrant la ligne d'insertions foliaires redressée verticalement.

V. Haut de la torsion montrant le rameau adventif inséré entre les axillaires des feuilles 20 et 21, au-dessus de la ligne d'insertions foliaires.

VI. Détail de la surface montrant les stries longitudinales entre trois passages de la ligne de référence et l'ondulation superficielle, d'orientation perpendiculaire à la direction des fibres et traduisant la croissance sous contrainte.


I
II
III
IV
V
VI
f
r.a
r
20
21

soudure secondaire qui en rend l'interprétation moins simple, mais il apporte une remarquable confirmation de ce que montre la plante de de Vries que j'étudierai seule ici.

Le très important Mémoire [1] consacré par de Vries aux *Zwangsdrehungen* (*torsion de contrainte*) — terme qui semble avoir été créé par Braun — comporte une série de planches sur l'une desquelles (Taf. II, 3) est figurée une Cardère semblable à celle que j'étudie. Les hauteurs de la partie tordue et dilatée sont : Taf. II : 41 cm; échantillon : 47 cm; la plante Taf. II atteignait, au sommet du capitule qui termine l'axe, 90 cm, tandis qu'une plante à peine anormale de la même race, Taf. VIII, atteignait 200 cm. Mon échantillon avait été coupé un peu au-dessus de la zone tordue, et il manque au haut de la tige, avant l'inflorescence terminale, soit un, soit deux groupes de deux ou trois feuilles dont texte et figures de de Vries précisent assez le caractère de « faux-verticilles », qui est en accord avec les conclusions qui seront données ici.

Ce qui est révélateur de la torsion (*pl.*, *fig.* I) c'est d'abord, passant *très obliquement* sur une tige anormalement élargie, une suite de *bases foliaires* f disposées linéairement et dont la régularité est marquée par les *rameaux axillaires* r. a., tous développés dans la partie haute de la tige, et qui se terminaient tous également par un capitule. Faisant tourner la tige, on suit cette ligne vers le bas où les rameaux axillaires sont plus irrégulièrement développés, où les bases foliaires se sont détruites, mais où persiste, en spires plus rapprochées, la *ligne des insertions*. Au moment où celle-ci n'est plus guère visible, la tige s'élargit un peu en un tronc de cône de 15 mm de haut et de 33 mm de diamètre à sa base. Ce tronc de cône correspond au stade où, durant la première année, la plante herbacée développait presque à ras de terre ses longues feuilles pétiolées. Il est impossible de reconstituer à l'aide des stries transversales la phyllotaxie de cette partie, mais nous savons par les constatations de de Vries que c'est nécessairement au cours de cette première année que se réalise la disposition qu'il dit *spiralée* et qui va se prolonger sur la tige de deuxième année, en déterminant la torsion.

La disposition des feuilles est très particulière : Sur une tige normale les deux feuilles opposées d'un *verticille* se soudent l'une à l'autre suivant leurs deux bords, constituant aux verticilles inférieurs le dispositif qui, retenant l'eau de pluie, vaut à la plante le nom de Cabaret des Oiseaux. Ici également une feuille se soude à sa droite et à sa gauche, mais c'est avec deux feuilles différentes et ainsi se trouve constitué par les bases foliaires une sorte de ruban continu, entouré de gauche à droite en s'élevant à l'avant de la tige. Ce ruban tourne quatre fois et demi autour de la tige à peu près comme dans la plante présentée Taf. II *fig.* 3, par de Vries.

Supprimant la partie libre des feuilles et coupant les rameaux axillaires, on obtient les figures II, 1 et 2; on constate que, sur la parallèle à l'axe

de la tige passant par la feuille 12, les espacements des tours de spire sont du bas vers le haut :

4, 9, 32, 63, 90, $>$ 105 mm.

Cet espacement des spires traduit le redressement progressif de la ligne des insertions foliaires qui, dans la portion supérieure, devient presque parallèle

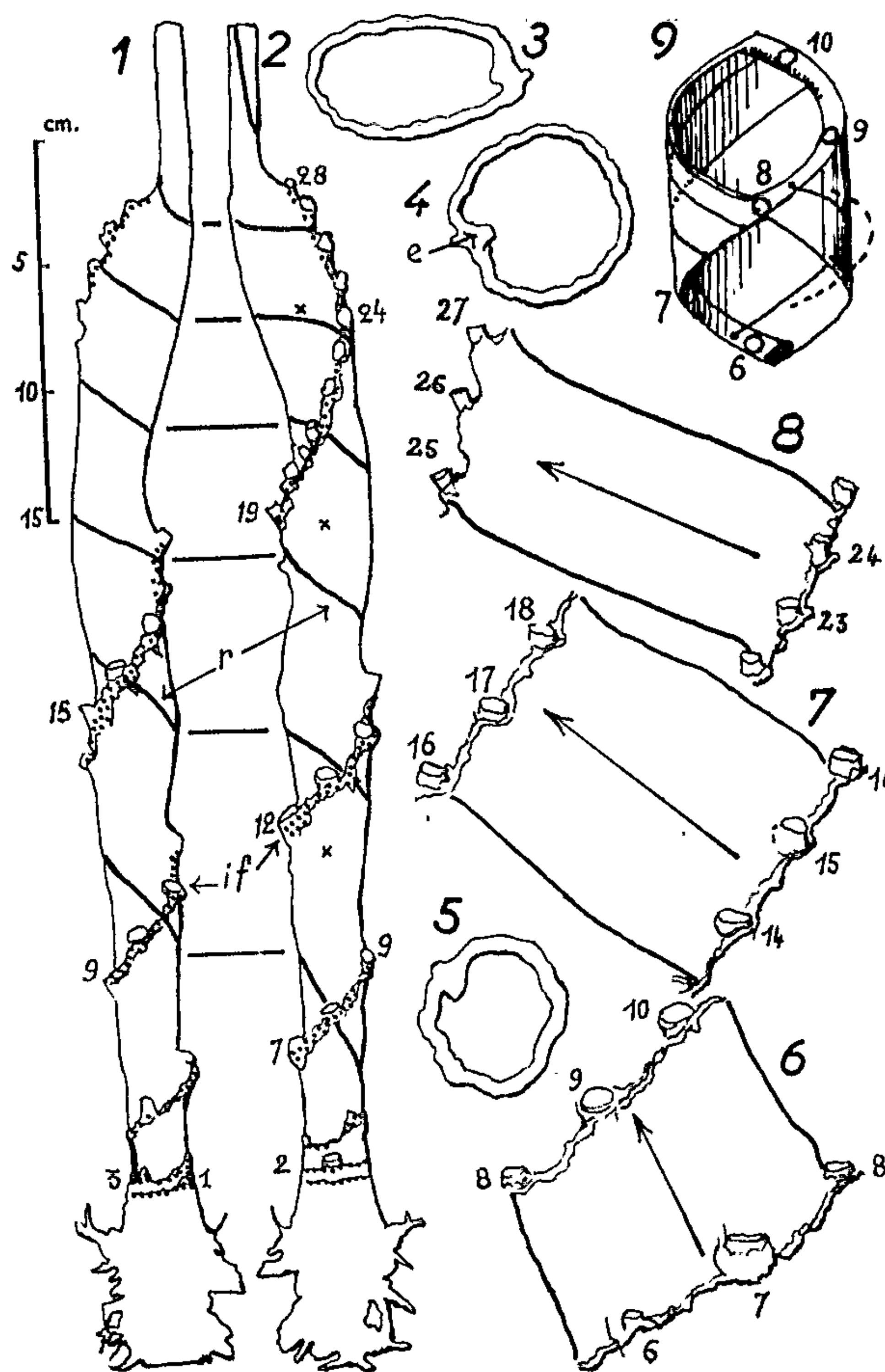



Fig. 1 et 2. — Deux vues de la même tige, prises à 180°, permettant de suivre la continuité de la ligne des insertions foliaires i. f., ponctuée et rendue plus visible par les bases des rameaux axillaires coupés, et la ligne de référence, *r*, tracée du bas en haut suivant les fibres longitudinales de la tige.

Fig. 3, 4 et 5. — Coupes transversales de la tige creuse, aux niveaux des trois croix marquées sur la figure 2, en face des feuilles 24, 19 et 11. On voit à l'endroit où passe la ligne d'insertions foliaires, l'épaississement intérieur qui suit cette ligne.

Fig. 6, 7 et 8. — Trois surfaces de la tige limitées sur deux côtés par la ligne d'insertions foliaires et sur les deux autres par la ligne de référence. Ces surfaces sont orientées comme sur la tige maintenue verticale. La flèche indique la pente moyenne des stries superficielles.

Fig. 9. — Disposition schématique de la surface orientée comme sur la figure 2. La ligne des insertions, épaissie par le diaphragme, est reconnaissable aux numéros foliaires. Le trajet de trois stries longitudinales a été tracé. Celle qui va de 6 à 8 ne peut s'allonger entre ses deux points fixes qu'en boursouflant la tige à son niveau (tracé pointillé).

à l'axe (IV). Au contraire, les *stries* qui sont visibles entre les lignes d'insertion sont d'abord verticales et s'inclinent peu à peu vers l'horizontale

90°, 74°, 65°, 31°, 10°.

Pour confronter l'hélice des insertions foliaires avec ce qui serait la longueur de la tige normalement développée, il est nécessaire de choisir une *ligne de référence r* (*fig.* 1, 2 et II); on tracera celle-ci en suivant, depuis le bas de la tige jusqu'au haut, des stries situées dans le prolongement les unes des autres. Les côtes indiquent le trajet des faisceaux libéro-ligneux sous-jacents, provenant de la différenciation du procambium auprès du point végétatif. Cette différenciation se fait, comme dans une plante normale, exactement parallèlement à l'axe de la tige, et c'est seulement à une certaine distance de l'apex que se produit la torsion, « aussitôt que les entre-nœuds commencent à s'étendre d'une manière importante », dit de Vries. Le tracé fourni par chaque faisceau, par chaque suite de fibres a donc été au début une verticale parfaite et la ligne qu'on peut tracer en suivant les fibres montre ce qu'est devenue une verticale après la torsion due à la croissance.

La ligne de référence fait presque sept fois le tour de la tige; cela signifie que la torsion imposée par la croissance anormale a fait décrire au sommet de la tige, au total, une rotation de presque sept fois 360°, soit plus de 2 000°.

Les deux lignes hélicoïdales de sens inverse : insertions, ligne de référence, se coupent neuf fois. Suivant la ligne des insertions foliaires, on rencontre le plus souvent *trois feuilles entre deux intersections* successives avec la ligne de référence, parfois deux seulement, ce qui revient à dire que le tour de spire formé au point végétatif fournit généralement trois feuilles. 24 insertions foliaires pour neuf tours, cela représenterait une divergence de l'ordre de 135°. De Vries mesure 138° pour les feuilles les plus jeunes.

On est étonné de voir de Vries interpréter des coupes de bourgeons terminaux de plantes tordues comme réalisant une *disposition spiralée.* L'auteur emploie ce terme, parce qu'il s'oppose à disposition verticillée, opposée décussée, qui est la disposition normale pour le *Dipsacus.* Dans la disposition spiralée, les feuilles successivement apparues peuvent avoir même écartement qu'ici; mais bientôt décalées par la croissance, leurs insertions deviennent isolées. Ici, au contraire, les insertions se développent juste en contact; elles se joignent deux à deux entre elles, exactement comme le font les feuilles verticillées. La disposition réalisée ici n'est donc pas du tout une disposition spiralée. C'est une *disposition essentiellement anormale,* qu'on ne saurait ramener à un type normal.

Pour interpréter la torsion, il n'est pas possible de l'isoler des autres anomalies qui affectent cette race, mais il faut la replacer dans le complexe que constitue l'ensemble des modifications présentées par les tiges anormales de ces *Dipsacus.* On constate une tendance à la *variation du nombre des*

*hélices foliaires*. Les feuilles à deux pointes, isolées ou se suivant sur plusieurs verticilles, marquent une tendance à l'*augmentation du nombre des hélices foliaires*; celle-ci est pleinement réalisée chez les formes à feuilles verticillées par 3, fréquentes dans les cultures de de Vries; elles ont nécessairement trois hélices foliaires, à fonctionnement synchrone. Inversement, le nombre des hélices foliaires peut diminuer : c'est la *réduction à une seule hélice* qui conduit à la torsion étudiée. Nous savons que cette réduction est expérimentalement réalisable, pour un temps au moins, chez des espèces à feuilles opposées ou verticillées par 3 (expériences de Snow, Plantefol, Loiseau).

La présence d'une seule hélice foliaire n'implique aucunement la torsion. Le cas classique des *Costus* à feuilles en escalier tournant, celui d'autres Monocotylédones comme le *Polygonatum verticillatum* ([2]), les cas aussi d'anomalies telles que les rameaux de Marronnier à feuilles non opposées montrent qu'une hélice foliaire est compatible avec la réalisation d'une tige droite, sans torsion. Ici intervient un second phénomène qui devra être étudié à part, la soudure entre les feuilles successives données par l'hélice foliaire unique. Cette soudure étant admise comme un fait d'observation, avec pour corollaire une très faible extensibilité de la ligne ainsi formée, l'explication de la torsion peut être aisément achevée.

En analysant le découpage de la tige réalisé par les deux lignes qui se coupent, on se rendra compte qu'il divise toute la surface en unités du type de celles qui sont représentées à plat (*fig.* 6, 7 et 8). Ce sont grossièrement des rectangles dont deux côtés opposés sont occupés par les bandes des *insertions foliaires*, tandis que les deux autres séparent des tissus qui se sont développés solidairement et ne comportent pas entre eux de tension. Les longueurs des bandes foliaires (87, 83, 72, 75, 71, 58, 52, 42, 46 mm du bas vers le haut) sont plus grandes à la base de la tige que vers son sommet. Au contraire, la longueur des segments foliaires (*ligne de référence*) augmente du bas vers le haut de la tige (20, 46, 62, 68, 84, 88, 90, 95, 102 mm), comme s'accroissent les valeurs, d'ailleurs toujours plus importantes, des entre-nœuds des plantes normales. La croissance de la plante ne peut allonger la ligne des insertions foliaires. Au contraire, l'allongement de la tige dans le sens marqué par les flèches doit pouvoir s'effectuer presque librement.

Mais cette représentation plane donnerait une idée tout à fait fausse de la surface réelle et de ses possibilités de croissance. Dans l'espace, les deux pointes opposées qui étaient placées sur une horizontale, se rejoignent : la surface est refermée sur elle-même suivant le modèle de la figure 9 et les deux bandes rigides des insertions foliaires sont en réalité *une seule bande continue*. Cette bande se trouve être en fait, en deux de ses points, le départ et l'aboutissement de chaque ligne de fibres qui s'allonge. Une ligne telle que celle qui part à gauche de l'insertion 6 et aboutit à droite de l'insertion 8 ne peut s'allonger qu'en déformant la tige, suivant la ligne en

pointillé, par exemple. Une pression de croissance, une traction opposée sont d'ailleurs à l'origine des *ondulations* transversales de la surface, visibles sur la photographie VI.

Au total, la torsion est la conséquence de la réduction de deux à une hélice foliaire et le terme *torsion de contrainte* traduit bien le phénomène réalisé, qui est sans doute l'un des plus complexes de la tératologie végétale.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) H. DE VRIES, *Jahrb. wiss. Bot.*, 23, 1892, p. 13-206.

(2) L. PLANTEFOL, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 7 et 8, 1946-1947, p. 222.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond.*)

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Étude infrastructurale des macrophages alvéolaires libres isolés du poumon chez le Cobaye.* Note (*) de MM. **Albert Policard, André Collet, Jean-Charles Martin**, Mlles **Simone Prégermain** et **Christiane Reuet**.

Après isolement par la méthode de Myrwick, les macrophages alvéolaires libres du poumon (Cobaye) sont étudiés par microcinématographie en contraste de phase à l'état vivant et par microscopie électronique à l'état fixé. A leur origine se trouve une cellule lymphocytiforme dont l'évolution en macrophage est précisée.

Depuis près d'un siècle (Slavjanski, 1869) (1), on discute de la structure histologique, de l'origine et de la signification fonctionnelle des cellules rencontrées dans les alvéoles pulmonaires des Mammifères au cours de certains états fonctionnels ou pathologiques. Il n'y a pas lieu de reprendre ces discussions bien connues.

En ces dernières années, des techniques nouvelles sont nées qui ont permis d'étendre nos connaissances sur ces cellules. Tels sont la microscopie électronique d'une part, l'isolement des cellules à l'état vivant par des lavages du poumon par des solutions physiologiques, d'autre part. Ces méthodes permettent l'examen par microcinématographie en contraste de phase, des macrophages vivants et également de les rassembler par centrifugation contrôlée en amas (pellets), susceptibles d'être fixés et examinés en coupes ultra-minces au microscope électronique.

Du point de vue technique, nous avons appliqué au Cobaye la technique décrite par Myrwick, Leake et Fariss (2), très voisine de celle précédemment utilisée par La Belle et Brieger (3) et quelque peu modifiée par Pavillard et Rowley (4). Nous n'avons cependant pas utilisé d'antispasmodiques bronchiques.

Les poumons, isolés après sacrifice de l'animal par saignée carotidienne, sont disséqués et lavés extérieurement. On y injecte doucement, en deux fois, 20 ml de liquide de Hanks enrichi en sérum (20 %). Le liquide de lavage est rassemblé, centrifugé 5 mn à 600 g environ. Le surnageant rejeté, on remet en suspension le culot obtenu ($5.10^7$ cellules en moyenne) dans quelques gouttes en Hanks. Le tout est aspiré doucement à la pipette et porté dans du liquide fixateur de Dalton. Deux centrifugations successives, à 15 mn d'intervalle, permettent de renouver le fixateur. Une dernière centrifugation, après une durée de fixation totale de 1 h, recueille un culot dense, assez compact, de cellules fixées, qui peut être ensuite préparé en vue de son inclusion, comme un fragment de tissu ordinaire,

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Petite cellule alvéolaire libre pratiquement dépourvue d'inclusions.

Fig. 2. — Petite cellule alvéolaire libre où apparaissent de rares inclusions.

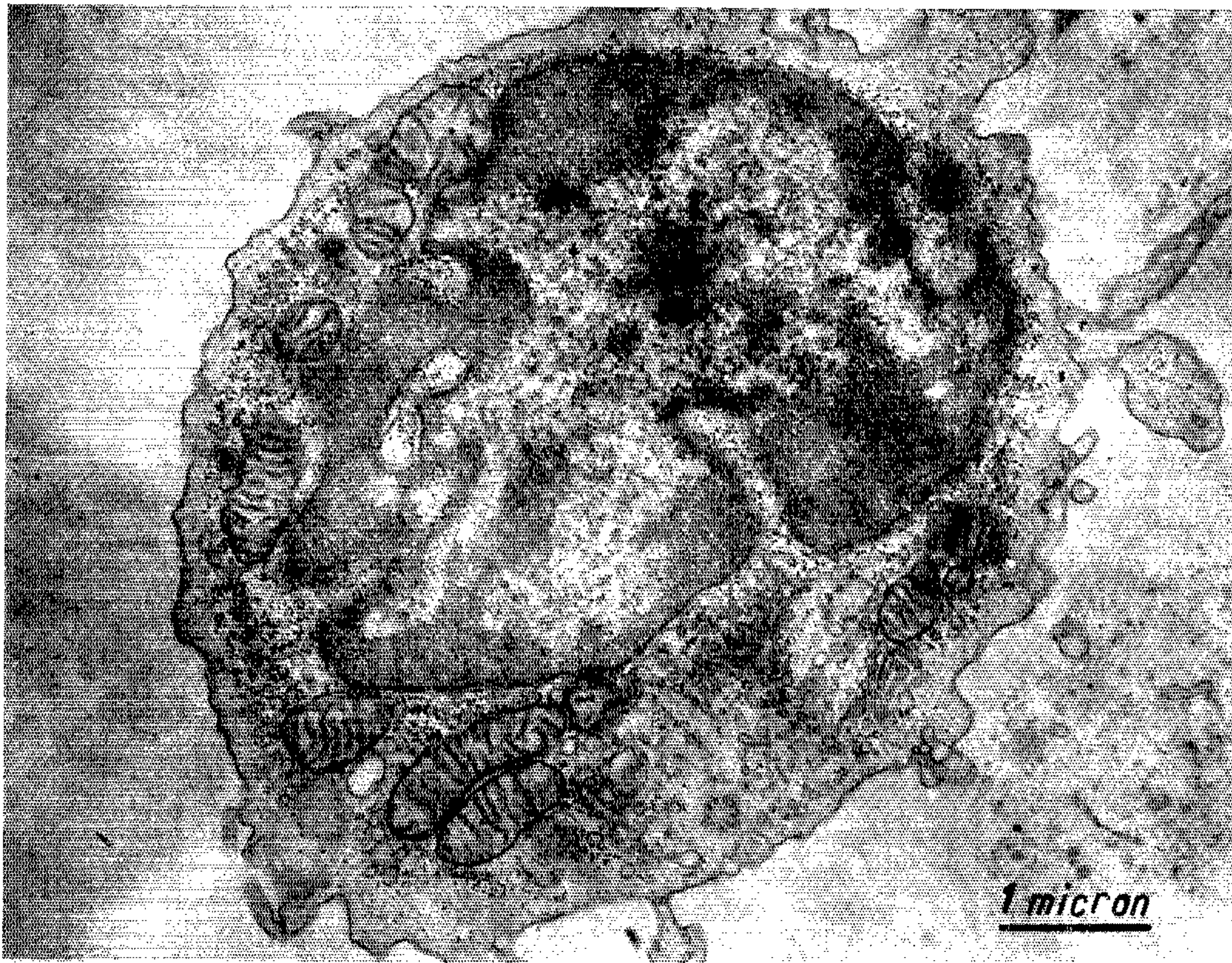



Fig. I.

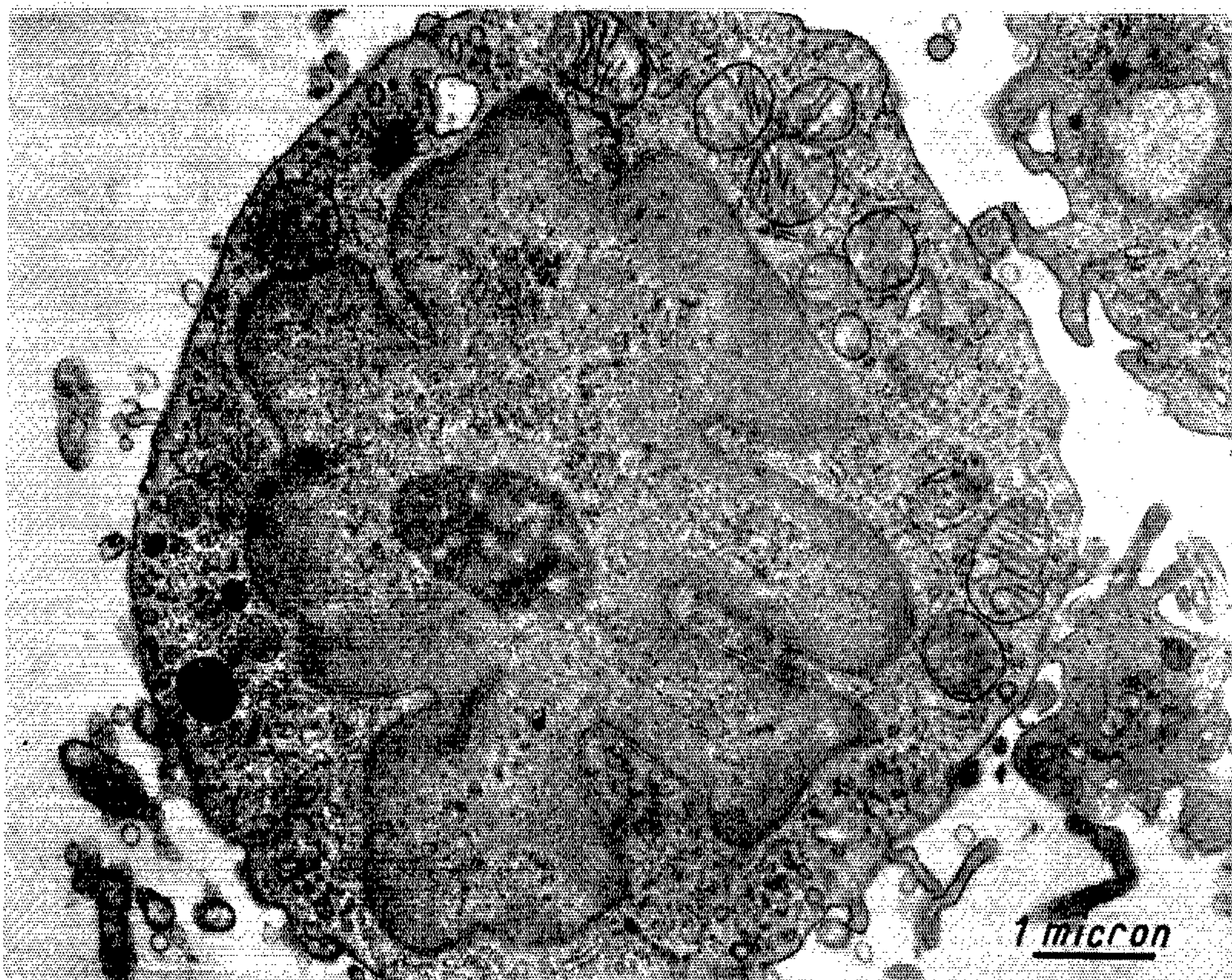



Fig. II.

Fig. III.

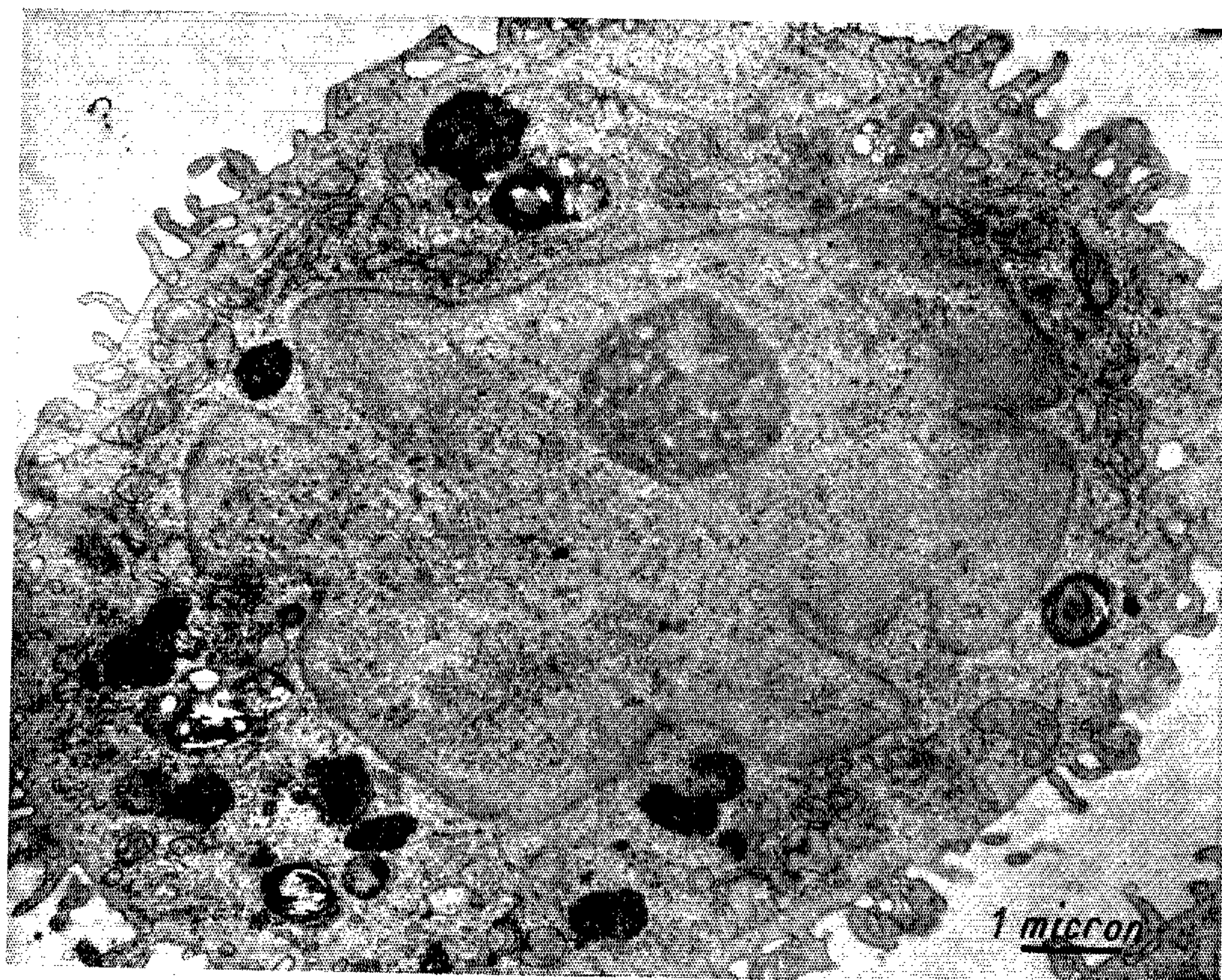



Fig. IV.

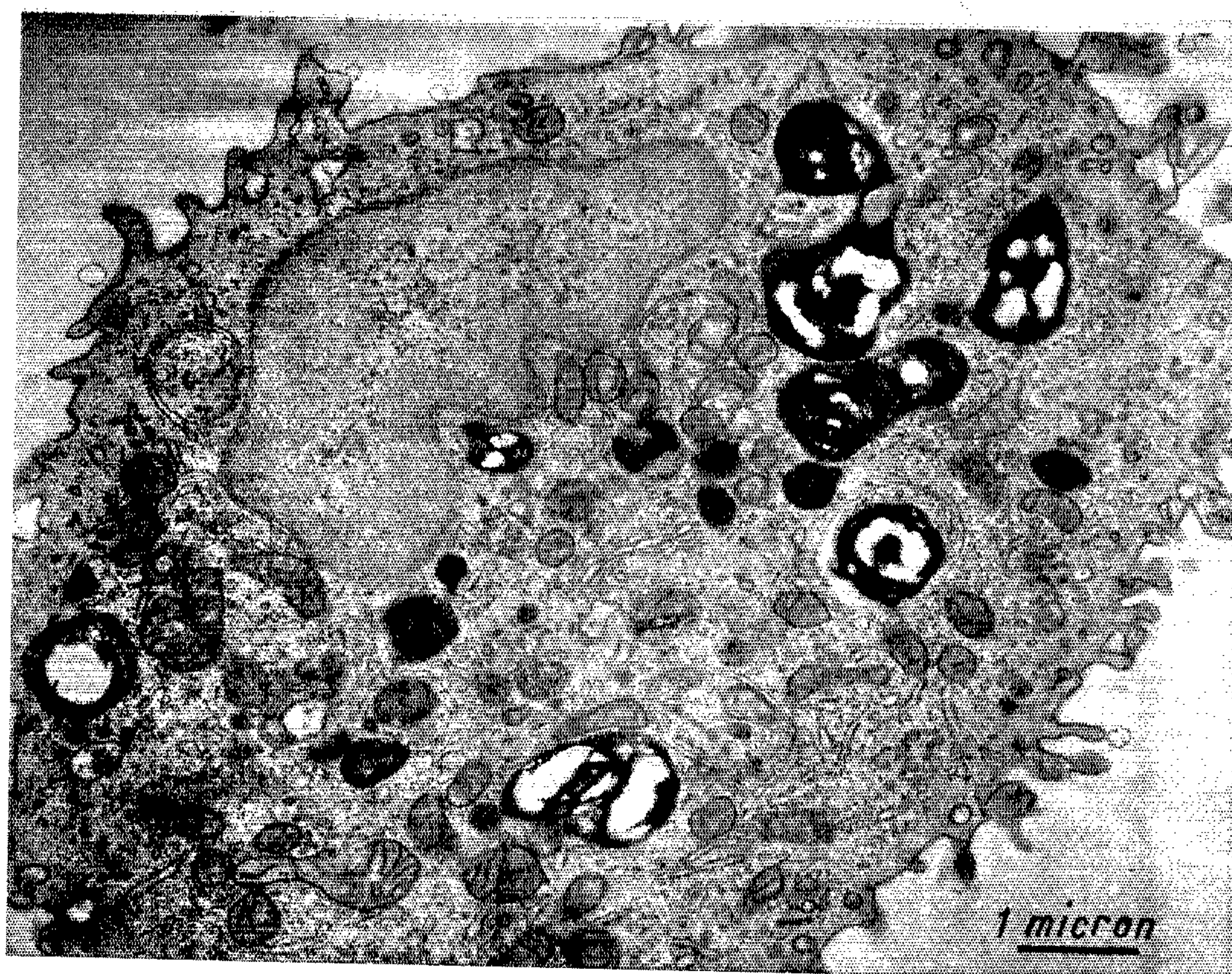


Fig. 3. — Stade intermédiaire de développement de macrophage alvéolaire. Augmentation du cytoplasme, des inclusions, des mitochondries.

Fig. 4. — Macrophage de type habituel.

après découpage en petits blocs. L'inclusion est effectuée dans l'Épon, puis les pièces traitées selon la routine du laboratoire : section au couteau de diamant sur ultratome LKB, examen au microscope R. C. A. EMU 3 D à 100 kV.

En permettant d'établir une concordance entre les observations de ces cellules et leurs caractères au contraste de phase à l'état vivant, nous avons pu établir la série des stades évolutifs de ces macrophages pulmonaires, avec une marge de probabilité satisfaisante. Cette lignée évolutive paraît commencer par des éléments petits, voisins des lymphocytes, mais en différant par un noyau très découpé (noyau pétaloïde) et dense, avec mottes chromatiniennes. Leur cytoplasme, assez abondant, est riche en réticulum endoplasmique lisse. Il possède des mitochondries assez volumineuses, mais plus dispersées que celles du lymphocyte. L'abondance relative du réticulum endoplasmique lisse distingue nettement cette cellule des lymphocytes, même des grands lymphocytes tels ceux des organes lymphoïdes (*fig.* 1).

Dans le stade suivant, les caractéristiques cytologiques sont semblables. Toutefois, apparaissent dans le cytoplasme, d'abord en petit nombre, des inclusions de deux types. Les unes, homogènes ou non, sont denses et vraisemblablement de nature lipidique. Les autres, ovales, limitées par une membrane mince, renferment des petits grains uniformément répartis, et rappellent de très près les organelles qualifiées parfois de lysosomes (*fig.* 2).

Des images caractérisant des stades ultérieurs révèlent l'intervention de divers processus : accroissement considérable du volume cytoplasmique, augmentation du nombre des mitochondries parallèlement à la réduction de leur taille (de 5 à 7 jusqu'à une trentaine par coupe et de 0,3 à 0,15 $\mu$), multiplication des inclusions des deux ordres (lipidiques ou myéliniques et lysosomes). Dans tous les cas, le réticulum endoplasmique lisse demeure remarquablement abondant. Les cellules possèdent toutes un centrosome et un appareil de Golgi fort développés, occupant une large place dans la cellule. Quelques éléments du réticulum ont un aspect rugueux. Des grains de ribonucléo-protéines se disséminent en petite quantité dans le cytoplasme (*fig.* 3 et 4).

Par ces stades successifs, on aboutit à cet élément, parfois binucléé ou multinucléé, doué de capacités phagocytaires intenses, qui est le macrophage alvéolaire, dont l'infra-structure a été décrite à plusieurs reprises [Policard, Collet et Prégermain ([5])], Karrer [([6]), ([7])] et Schultz [([8]), ([9])].

L'établissement de cette évolution morphologique reposant sur un nombre élevé de stades intermédiaires, il est permis de la considérer comme

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Formes minimales des fonctions booléennes.* Note (*) de M. **Charles Pinter**, présentée par M. Paul Montel.

Énoncé de quatre théorèmes permettant d'obtenir de nouveaux algorithmes pour calculer la formule normale conjonctive la plus « courte » équivalente à une formule normale conjonctive donnée.

Une formule normale conjonctive est une conjonction de *termes*, dont chacun est une disjonction de *variables binaires* (c'est-à-dire de *lettres* avec ou sans le signe de négation). Une formule normale $\Phi$ est dite *minimale* si, parmi les formules normales équivalentes, elle a le plus petit nombre possible de termes, et si aucune variable binaire ne peut être supprimée d'un de ses termes, sous peine d'obtenir une formule qui n'est plus équivalente à $\Phi$.

Une disjonction quelconque $\varphi$ de variables binaires prises parmi les variables binaires de $\Phi$ s'appelle un *impliqué* de $\Phi$ l'on a $\Phi \Rightarrow \varphi$. On dit qu'un impliqué $\varphi$ de $\Phi$ est un *impliqué premier* si, lorsqu'on supprime une quelconque de ses variables binaires, la disjonction $\varphi'$ qui en résulte n'est plus un impliqué de $\Phi$.

On dit qu'une formule normale $\Phi$ est *non-redondante* si, en supprimant un de ses termes, ou une variable binaire dans l'un de ses termes, on obtient une formule qui n'est plus équivalente à $\Phi$. Il est évident qu'une formule minimale est non-redondante, et, en particulier, que c'est une conjonction d'impliqués premiers.

Soit $\Phi$ une formule normale conjonctive, et soient $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ tous les impliqués premiers de $\Phi$. Supposons qu'un $\varphi_i$ $(1 \leq i \leq n)$ vérifie la condition suivante :

$$\neg(\varphi_1 \wedge \cdots \wedge \varphi_{i-1} \wedge \varphi_{i+1} \wedge \cdots \wedge \varphi_n \Rightarrow \varphi_i).$$

Dans ce cas, $\varphi_i$ doit être un des termes de toute forme normale conjonctive équivalente à $\Phi$ ([1]). On appelle alors $\varphi_i$ un *impliqué premier absolu.*

Soient $\varphi$ et $\psi$ des impliqués premiers de la formule normale conjonctive $\Phi$. Si une conjonction de $\varphi$ avec des impliqués premiers absolus entraîne $\psi$, il est clair que dans toute formule équivalente à $\Phi$, où $\psi$ est un des termes, on peut remplacer $\psi$ par $\varphi$. Dans ce cas, on dit que l'impliqué $\psi$ est *couvert* par l'impliqué $\varphi$.

Proposition 1. — *Soit* B *une base de* S, *soit* M *une base minimale de* S, *et supposons cardinal* (B) — *cardinal* (M) = *p*. *Alors il existe une transformation minimale* (A, D) *de gradient p telle qu'on peut obtenir une base minimale* M' *en appliquant* (A, D) *à* B.

Enfin, avant de donner l'énoncé des quatre théorèmes, définissons une application $\Sigma$ des parties de $\complement$B dans les parties de B de la façon suivante : Si $D \subseteq \complement B$, alors

$$\Sigma(D) = \{x \in B : (\exists X \subseteq S)\ (X \cap D \neq \emptyset \text{ et } X \to \{x\} \text{ et } \neg(\exists X' \subset X)\ (X' \to \{x\}))\}.$$

Théorème 1. — *Soit* $x \in \complement B$. *Supposons qu'il existe au plus un seul élément* $y \in \Sigma(x)$. *Alors il n'existe pas de transformation minimale* (A, D) *de gradient positif telle que* $x \in D$. *Donc il existe une base minimale* M *dont x est absent.*

Théorème 2. — *Soit* $X \subseteq \complement B$. *Si* cardinal $X \leqq$ cardinal $\Sigma(X)$, *alors il n'existe pas de transformation minimale* (A, D) *de gradient positif telle que* $X \subseteq D$.

Théorème 3. — *Soit* $x \in \complement B$, *et soit* $X \subseteq B$ *un ensemble tel que* $X \to \{x\}$ *et* $\neg \exists X' \subset X$ *tel que* $X' \to \{x\}$. *Si* X *contient au plus un seul élément y de* $\Sigma(x)$, *alors il n'existe pas de transformation minimale* (A, D) *de gradient positif telle que* $x \in D$. *Donc il existe une base minimale* M *dont x est absent.*

Théorème 4. — *Soit* $X \subseteq \complement B$ *et soit* $Y \subseteq B$ *un ensemble tel que* $Y \to X$ *et* $\neg \exists Y' \subset X$ *tel que* $Y' \to X$. *Soit n le nombre d'éléments de* X. *Si* Y *contient au plus n éléments de* $\Sigma(X)$, *alors il n'existe pas de transformation minimale* (A, D) *de gradient positif telle que* $X \subseteq D$.

(*) Séance du 8 avril 1963.

[1] Quine, *Amer. Math. Monthly*, 1952, p. 521.

[2] M. J. Ghazale, *I. B. M. J. Research and Development*, 1957, p. 171.

[3] J. Paul Roth, *Trans. Amer. Math. Soc.*, juillet 1958, p. 301.

[4] Le signe $\subset$ représente l'inclusion stricte.

Le problème de la clôture est résolu par $\widehat{E}$, ordonné par

$$[A] \leqq [A'] \iff M_E(A') \subseteq M_E(A).$$

*a. Vérification de* $C_1$. — Soit $a$ l'élément générique de E : on a $\{a\} \in p$ (E) puisque $M_E(a)$ contient $a$. Soit $\varepsilon$ la partie de $\widehat{E}$ dont l'élément générique est $[a]$, abus d'écriture pour $[\{a\}]$. On a les équivalences

$$a \doteq a' \iff [a] = [a'], \qquad a \leqq a' \iff [a] \leqq [a'].$$

C. Q. F. D.

On peut caractériser $\varepsilon$ comme ensemble des éléments [A] de $\widehat{E}$ tels que $\sup_E(A)$ existe.

*b. Vérification de* $C_2$. — Soit $\alpha$ une partie majorée et non vide de $\widehat{E}$, d'élément générique $[A_i]$ tel que $i \in I$. Notant $A^*$, de façon générale, le plus grand (i. e. la réunion) des éléments de $p$ (E) qui appartiennent à la classe [A], posons

$$A' = \bigcup_{i \in I} A_i^*.$$

Pour tout $[B] \in \widehat{E}$, les relations suivantes sont équivalentes :

$$[B] \text{ majore } \alpha; \quad \forall i \in I, \quad M_E(B) \subseteq M_E(A_i^*); \qquad M_E(B) \subseteq M_E(A').$$

Par hypothèse, ces relations sont vérifiées par un certain [B]. Donc $M_E(A')$ n'est pas vide. Donc [A'] existe et la première partie de $C_2$ résulte de l'équivalence

$$\text{« [B] majore } \alpha \text{ »} \iff [B] \geqq [A'],$$

qui assure $[A'] = \sup_{\widehat{E}}(\alpha)$. La seconde partie en résulte trivialement : si une partie $\beta$ de $\widehat{E}$ est minorée et non vide, et si $\alpha$ est l'ensemble de ses minorants, $\sup_{\widehat{E}}(\alpha)$ existe et appartient à $\alpha$.

C. Q. F. D.

*c. Vérification de* $C_3$. — A l'élément générique [A] de $\widehat{E}$, associons la partie G de $\varepsilon$ dont l'élément générique est $[a]$ tel que $a \in A^*$. Pour tout $[B] \in \widehat{E}$, les relations suivantes sont équivalentes :

$$[B] \text{ majore } G; \quad \forall a \in A^*, \quad M_E(B) \subseteq M_E(a); \qquad M_E(B) \subseteq M_E(A^*); \qquad [B] \geqq [A].$$

Donc $[A] = \sup_{\widehat{E}}(G)$, ce qui établit la première partie de $C_3$.

Quant à la seconde, soit D la partie de $\varepsilon$ dont l'élément générique est $[x]$ tel que $x \in M_E(A)$. Pour tout $[B] \in \widehat{E}$, les relations suivantes sont équivalentes :

$$[B] \text{ minore } D; \quad \forall x \in M_E(A), \quad M_E(x) \subseteq M_E(B); \qquad M_E(A) \subseteq M_E(B); \qquad [B] \leqq [A].$$

Donc

$$[A] = \inf_{\widehat{E}}(D).$$

C. Q. F. D.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Propriétés des fonctions caractéristiques, modèles triangulaires et une classification des contractions de l'espace de Hilbert.* Note (*) de MM. **Béla Sz.-Nagy** et **Ciprian Foiaş**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Soit T une contraction de l'espace de Hilbert $\mathcal{H}$. Soit $\mathcal{H}_1$ un sous-espace de $\mathcal{H}$ invariant pour T, c'est-à-dire $T\mathcal{H} \subseteq \mathcal{H}$, et soit $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H} \ominus \mathcal{H}_1$. En posant $T_1 = T \mid \mathcal{H}_1$ et $T_2 = (T^* \mid \mathcal{H}_2)^*$, T *prendra la forme matricielle*

$$(1) \qquad T = \begin{pmatrix} T_1 & X \\ 0 & T_2 \end{pmatrix}, \qquad \text{où} \quad X = D_{T_1^*} L D_{T_2},$$

L *étant une contraction de* $\mathcal{D}_{T_2}$ *dans* $\mathcal{D}_{T_1^*}$ [*voir* les notations de la Note précédente [1]]. *Inversement, quelles que soient les contractions* $T_1$ *et* $T_2$ *de deux espaces de Hilbert quelconques,* $\mathcal{H}_1$ *et* $\mathcal{H}_2$, *et* L *une contraction quelconque de* $\mathcal{D}_{T_2}$ *dans* $\mathcal{D}_{T_1^*}$, *la formule* (1) *définit une contraction* T *de l'espace* $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$. *Dans ce cas, on peut identifier* $\mathcal{D}_{T^*}$ *à* $\mathcal{D}_{T_2^*} \oplus \overline{D_{L^*} \mathcal{D}_{T_1^*}}$ *et* $\mathcal{D}_T$ *à* $\mathcal{D}_{T_1} \oplus \overline{D_L \mathcal{D}_{T_2}}$ (ce qu'on considérera effectué dans tout ce qui suit).

Soient $\Theta_T(\lambda)$, $\Theta_{T_1}(\lambda)$, $\Theta_{T_2}(\lambda)$ les fonctions caractéristiques respectives [*voir* [1]]. On aura la *formule fondamentale de factorisation*

$$(2) \qquad \Theta_T(\lambda) = \begin{pmatrix} D_{L^*}\Theta_1(\lambda) & -L \\ \Theta_2(\lambda) L^* \Theta_1(\lambda) & \Theta_2(\lambda) D_L \end{pmatrix},$$

où

$$\Theta_1(\lambda) = \Theta_{T_1}(\lambda), \qquad \Theta_2(\lambda) = \Theta_{T_2}(\lambda).$$

Inversement, à toute factorisation de $\Theta_T(\lambda)$ de type (2), où $\Theta_1(\lambda)$ et $\Theta_2(\lambda)$ sont des fonctions caractéristiques, correspond une contraction ayant la même partie complètement non unitaire que T et qui est de la forme (1), où $\Theta_{T_i}(\lambda) = \Theta_i(\lambda)$ $(i = 1, 2)$. Ce résultat est utile pour obtenir les espaces invariants pour une contraction (complètement non unitaire) notamment dans le cas où $D_T$ et $D_{T^*}$ sont de rang fini ou du moins de type Hilbert-Schmidt.

2. Il y a des sous-espaces invariants pour T qui s'obtiennent directement. Pour les énumérer, il convient d'introduire la classification suivante : Une contraction T sera dite de type : $C_{00}$ si $T^n \to 0$ et $T^{*n} \to 0$; $C_{01}$ si $T^n \to 0$ et $T^{*n} h \not\to 0$ $(h \neq 0)$; $C_{10}$ si $T^n h \not\to 0$ $(h \neq 0)$ et $T^{*n} \to 0$; $C_{11}$ si $T^n h \not\to 0$, $T^{*n} h \not\to 0$ $(h \neq 0)$. De même, T sera de type : $C_{0.}$ si $T^n \to 0$; $C_{1.}$ si $T^n h \not\to 0$ $(h \neq 0)$; $C_{.0}$ si $T^{*n} \to 0$; finalement, $C_{.1}$ si $T^{*n} h \not\to 0$ $(h \neq 0)$.

Cela étant, on montre que pour toute contraction les triangulations des deux types suivants sont possibles :

$$(3_1) \qquad \begin{pmatrix} C_{0.} & \star \\ 0 & C_{1.} \end{pmatrix},$$

$$(3_2) \qquad \begin{pmatrix} C_{.1} & \star \\ 0 & C_{.0} \end{pmatrix};$$

$[\Theta_T(\lambda)]$ *étant la matrice carrée attachée à* $\Theta_T(\lambda)$ *dans une base quelconque; de plus,* $m_T(\lambda)$ *est alors égale au quotient du facteur intérieur de* $\delta_T\lambda$ *par le plus grand diviseur intérieur des mineurs de* $[\Theta_T(\lambda)]$ *d'ordre* $\mathfrak{d}-1$.

Remarquons aussi que, dans la condition additionnelle $\mathfrak{d} = 1$, l'équivalence quasi linéaire dans $C_{00}$ entraîne l'équivalence unitaire.

5. La fonction caractéristique $\Theta_T(\lambda)$ permet d'étudier le spectre de T. A titre d'illustration, voici deux propositions :

*Dans le cas* $C_0$ *le spectre de* T *est formé par les zéros de* $m_T(\lambda)$ *dans l'intérieur du cercle unité et par les points de la circonférence unité dont on a écarté les arcs où* $m_T(\lambda)$ *est analytique.* Pour T quelconque, les valeurs propres de T dans l'intérieur du cercle unité coïncident avec les valeurs $\lambda$ où $\Theta_T(\lambda)\, u = 0$ pour un certain $u \neq 0$.

Toute cette étude, qui d'ailleurs se rattache aussi aux théories des chaînes de Markov, de la prédiction, et de la dispersion, sera publiée dans les *Acta Sci. Math.*, Szeged.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) B. Sz.-Nagy et C. Foiaş, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3236.

(2) Deux opérateurs bornés A et B, seront dits *quasi linéairement équivalents* s'il existe des opérateurs bornés X et Y admettant des inverses (non nécessairement bornés, mais de domaines denses), tels que AX = XB et YA = BY.

(3) B. Sz.-Nagy et C. Foiaş, *Acta Sc. Math.*, 23, 1962, p. 106-129.

(4) Pour ces notions et des renseignements bibliographiques, *voir* K. Hoffman, *Banach spaces of analytic functions*, éd. Prentice Hall, 1962.

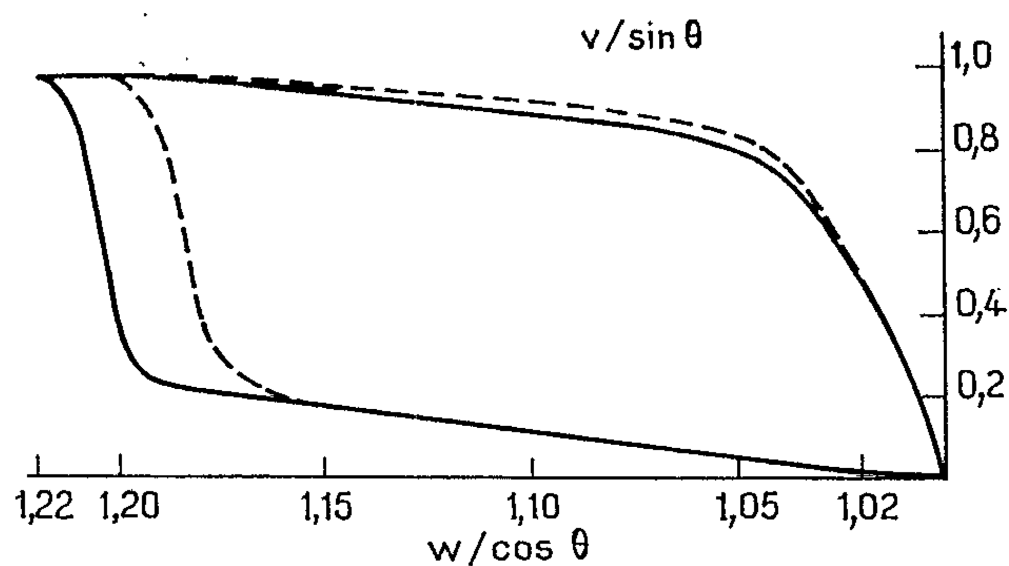
(5) Pour le calcul fonctionnel, *voir* B. Sz.-Nagy et C. Foiaş, *Acta Sc. Math.*, 19, 1958, p. 26-46; 23, 1962, p. 130-167.

2. Excepté dans la structure interne du choc, à titre de modèle, la masse spécifique et le coefficient de viscosité cinématique sont supposés constants et égaux à leurs valeurs ($\rho_0$ et $\nu_0$) juste derrière un choc normal; la variation relative de la densité dans le cas d'une paroi isolée est $O(\alpha)$. Nous nous limitons au voisinage de ligne d'arrêt et cherchons, en coordonnées polaires $(r, \theta)$ la fonction de courant sous la forme

$$\Psi(r, \theta) = \psi(r) \sin^2\theta;$$

les composantes de la vitesse étant

$$w = -q_r = r^{-2} \sin^{-1}\theta\, \Psi_\theta, \qquad v = q_\theta = r^{-1} \sin^{-1}\theta\, \Psi_r.$$




———— Les courbes calculées selon la formule ci-dessus et son analogue.
·········· Les courbes de Levinsky et Yoshihara ([6]).

Avec l'approximation $\sin 2\theta \sim 2 \sin\theta$, la fonction $\psi$ vérifie l'équation différentielle suivante ([2]) :

$$2\psi\,(r^3\psi''' - 2r^2\psi'' - 2r\psi' + 8\psi) + \varepsilon\nu_0\,(r^5\psi^{\text{IV}} - 4r^3\psi'' + 8r^2\psi' - 8r\psi) = 0.$$

La solution est recherchée sous la forme :

$$\psi(r; \varepsilon) = \psi^{(0)}(r) + \varepsilon^{\frac{1}{2}}\psi^{(1)}(r) + \varepsilon\psi^{(2)}(r) + \ldots, \qquad \text{développement distal,}$$

$$\psi\left(1 + \varepsilon^{\frac{1}{2}}\bar{r}; \varepsilon\right) = \bar{\psi}(\bar{r}; \varepsilon) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}\psi^{(0)}(\bar{r}) + \varepsilon\bar{\psi}^{(1)}(\bar{r}) + \ldots, \qquad \text{développement proximal.}$$

La fonction $\psi^{(0)}$ vérifie l'équation de Lighthill ([3]) alors que $\bar{\psi}^{(0)}$ vérifie l'équation usuelle de la couche limite au point d'arrêt. L'équation et les conditions aux limites pour $\bar{\psi}^{(1)}$ ont été considérées par Van Dyke ([4]). Nous avons formé les équations et les conditions aux limites pour $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$. Leur résolution permet de trouver la distance entre l'obstacle et le choc :

$$\Delta(\alpha) = \Delta_0(\alpha) + \varepsilon^{\frac{1}{2}}\Delta_1(\alpha) + \varepsilon\Delta_2(\alpha) + \ldots,$$

$\Delta_0$ est donné par la théorie de Lighthill ([3]), $\Delta_1$ représente l'effet de déplacement de la couche limite et $\Delta_2$ tient compte à la fois de la couche limite en seconde approximation et de l'épaisseur du choc. Pour fixer la constante d'intégration qui s'introduit dans la structure interne du choc d'ordre 0, nous avons convenu de placer la sphère $r = (1 + \Delta)$ là où la vitesse pour la structure interne d'ordre 0 est sonique [Liepmann, Nara-

THERMODYNAMIQUE. — *Coefficients d'échange thermique de l'hydrogène liquide en convection forcée.* Note (*) de MM. **Paul Perroud, Jean Rebière et Louis Weil**, présentée par M. Louis Néel.

On présente une corrélation des coefficients d'échange thermique *locaux* de l'hydrogène s'écoulant en phase liquide homogène dans un tube lisse uniformément chauffé et sous des pressions comprises entre 2 et 16 atm.

On a étudié les coefficients d'échange de l'hydrogène en phase liquide homogène s'écoulant dans un tube lisse chauffé. Le liquide est admis à l'état sous-refroidi à une température constante de 20,3°K et sous une pression variant de 2 à 16 atm; le tube de 3,0 $\times$ 3,5 mm de diamètre (acier inoxydable inconel) dans lequel il s'écoule est chauffé directement par effet Joule sur une longueur de 300 mm; le débit en masse par unité de section droite du tube, G, varie de 5 à 35 g/cm$^2$.s, correspondant à des nombres de Reynolds compris entre 20 000 et 100 000.

Le dispositif est placé dans une enceinte refroidie par hydrogène liquide bouillant sous pression normale, réduisant ainsi les échanges de chaleur parasites à une valeur négligeable.

On a déduit à l'aide de huit thermocouples régulièrement espacés le long du tube les températures $T_p$ de la paroi intérieure et, connaissant la puissance échangée, on a calculé les températures moyennes $T_l$ du liquide en fonction de la distance à l'entrée. Un thermocouple placé à la sortie du tube sur une partie non chauffée permet le contrôle de la température de sortie du fluide ainsi calculée.

Tant que la température $T_p$ reste inférieure à la température de saturation du liquide sous la pression considérée, les courbes représentant $T_p$ en fonction de la distance à l'entrée croissent uniformément sur la plus grande partie du tube. C'est dans cette région qu'on a déterminé le coefficient d'échange local.

Nous n'avons utilisé ici que les expériences correspondant à des températures $T_p$ inférieures à cette limite; nous n'avons pas tenu compte des mesures effectuées au voisinage des conditions critiques en raison de l'incertitude sur les caractéristiques de l'hydrogène dans cette région.

Les valeurs de $h = q/(T_p - T_l)$ ainsi déterminées représentent les coefficients d'échange locaux; elles ont été reportées en fonction du nombre de Reynolds $\mathrm{Re} = \mathrm{GD}/\mu$ et du nombre de Prandtl $\mathrm{Pr} = \mu \mathrm{C}p/k$ avec l'utilisation classique du nombre de Nüsselt $\mathrm{Nu} = h\mathrm{D}/k.k$, $\mathrm{C}_p$ et $\mu$ sont respectivement la conductibilité thermique, la chaleur spécifique et la viscosité dynamique du liquide; $q$ le flux de chaleur par unité de surface et D le diamètre du tube.

On peut évaluer à environ $\pm$ 0,5°C l'erreur moyenne commise sur les déterminations de $T_p - T_f$. Il ne semble pas en tout cas que ce soit à cette erreur que puisse être attribué l'écart systématique entre le coefficient numérique 0,016 de la formule que nous avons trouvée et la valeur 0,023 généralement adoptée dans la formule de Dittus et Boelter.

Les écoulements à deux phases feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) L. Weil et A. Lacaze, *J. Phys. Rad.*, 89, n° 9, 1951.

(*Centre d'Études nucléaires, Grenoble.*)

$F_q$ désignant une fonction égale à l'unité dans l'intervalle $\Delta x_q$ et nulle à l'extérieur de cet intervalle. Chacun des termes du deuxième membre de (2) se développe facilement en série de Fourier dans l'intervalle $c$. On trouve

$$F_q\, e^{-jk\cos i(\alpha_q x+\beta_q)} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} A_{q,\nu}\, e^{j.2\pi\frac{\nu x}{c}},$$

avec

$$(3)\qquad A_{q,\nu} = \frac{\sin\pi\left(\frac{\cos i}{\lambda}\alpha_q+\frac{\nu}{c}\right)\Delta x_q}{\pi\left(\frac{\cos i}{\lambda}\alpha_q+\frac{\nu}{c}\right)c}\, e^{-j.2\pi\left(\frac{\cos i}{\lambda}z_q+\frac{\nu}{c}x_q\right)},$$

$z_q$ désignant l'ordonnée du point d'abscisse $x_q$ sur le réseau. Ceci conduit donc au développement du terme $e^{-jkz\cos i}$ sous la forme

$$e^{-jkz\cos i} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} B_\nu(\cos i)\, e^{j.2\pi\frac{\nu x}{c}},$$

avec

$$(4)\qquad B_\nu(\cos i) = \sum_{q=1}^{n} A_{q,\nu}.$$

La fonction $B_\nu(\cos i)$ que nous venons d'introduire joue ici un rôle analogue à celui joué par la fonction de Bessel $J_\nu(ka\cos i)$ dans le cas de réseau sinusoïdal ([1]).

Le développement des autres termes de (1) se fait de façon analogue à la précédente. On trouve

$$e^{-jk\left(\frac{m\lambda}{c}x+w''_m z\right)} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} B_{\nu+m}(w''_m)\, e^{j.2\pi\frac{\nu x}{c}}$$

et une expression analogue pour le coefficient de $E'_m$. Les fonctions $B(w''_m)$ et $B(w'_m)$ se déduisent évidemment de $B(\cos i)$ par substitution de $w''_m$ et $w'_m$ à $\cos i$ dans (3) et (4). Le système d'équations linéaires obtenu en égalant les coefficients des termes de même fréquence dans les développements des deux membres de (1) s'écrit :

$$(5)\qquad \sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left[B_{\nu+m}(w'_m)\,E'_m - B_{\nu+m}(w''_m)\,E''_m\right] = B_\nu(\cos i).$$

La deuxième relation de passage, traduisant la continuité, pour $z=f(x)$, de la composante tangentielle du champ magnétique, peut se mettre sous la forme suivante [(1), (2)] :

$$(6)\qquad \cos i\,\mathcal{E}^i + \sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left(w''_m - \frac{dz}{dx}\frac{m\lambda}{c}\right)\mathcal{E}''_m = \sum_{m=-\infty}^{+\infty}\left(w'_m - \frac{dz}{dx}\frac{m\lambda}{c}\right)\mathcal{E}'_m.$$

ondes planes diffractées dans les divers ordres $m$, aussi bien ordinaires qu'évanescentes. Aucune approximation n'ayant été utilisée pour établir ces équations, elles sont valables dans tous les cas, quels que soient en particulier les dimensions des facettes et le pas du réseau par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Par ailleurs, l'état de polarisation de l'onde plane incidente, la nature de la substance constituant le réseau et l'angle d'incidence peuvent être aussi quelconques.

Nous montrerons dans une prochaine publication la forme particulière prise par ces équations dans le cas d'un réseau à profil triangulaire.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) P. BOUSQUET et R. DELEUIL, *Comptes rendus*, 256, 1962, p. 1461.

(2) P. BOUSQUET, *Rev. Opt. théor. instr.*, 41, 1962, p. 277-294.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

avec

$$V_2 = -\frac{1}{4}\,\frac{\sqrt{\dfrac{eV_0}{m_0}\left(\dfrac{eV_0}{m_0c^2}+2\right)}}{\left(1+\dfrac{eV_0}{m_0c^2}\right)}\,\mu_0 J_0, \qquad V_4 = \frac{\mu_0^2 J_0^2 \dfrac{e}{m_0}}{32\left(1+\dfrac{eV_0}{m_0c^2}\right)^3},$$

$$V_6 = -\frac{\mu_0^3 J_0^3 \left(\dfrac{e}{m_0c^2}\right)^2 \sqrt{\dfrac{eV_0}{m_0}\left(2+\dfrac{eV_0}{m_0c^2}\right)}}{128\left(1+\dfrac{eV_0}{m_0c^2}\right)^5}.$$

Si $r = 1$ cm, le calcul montre qu'on peut se limiter au terme en $V_4$. $V_0$ (potentiel sur l'axe) est donné par

$$V_0'' + \frac{J_0}{\varepsilon_0\sqrt{\dfrac{2eV_0}{m_0}\left(1+\dfrac{eV_0}{2m_0c^2}\right)}\left(1+\dfrac{eV_0}{m_0c^2}\right)} = 0.$$

On peut trouver une solution de cette équation, valable si

$$V_0 < \frac{m_0c^2}{e} = 5,11.10^5\ \mathrm{V},$$

de la forme

$$z = f(V_0) = \frac{3}{2}\sqrt{\varepsilon_0\sqrt{\frac{2e}{m_0}}\frac{1}{\sqrt{-J_0}}}\,V_0^{\frac{3}{4}}\left[1+\alpha\left(\frac{eV_0}{m_0c^2}\right)+\beta\left(\frac{eV_0}{m_0c^2}\right)^2+\ldots\right],$$

où

$$\alpha = 0,08928, \qquad \beta = -0,01889, \qquad \ldots$$

Le terme $1 + \alpha\lambda V_0 + \beta\lambda^2 V_0^2 + \ldots$ $[\lambda = (e/m_0 c^2]$ représente la modification qu'il faut apporter à la formule de Langmuir si l'on ne néglige pas le champ magnétique propre du faisceau ni la variation de la masse de l'électron avec la vitesse.

| $V_0$(V). | $z$(cm) (form. de Langmuir). | $1+\alpha\lambda V+\ldots$. | $z$(cm) (valeur vraie). |
|---|---|---|---|
| $10\times10^3$ | 1,53 | 1 | 1,53 |
| 100 | 8,60 | 1,0194 | 8,77 |
| 150 | 11,66 | 1,0288 | 11,99 |
| 200 | 14,47 | 1,0330 | 15,02 |
| 300 | 19,61 | 1,0571 | 20,73 |
| 400 | 24,33 | 1,0775 | 26,21 |
| 500 | 28,77 | 1,0998 | 31,64 |

*Cas des faisceaux très minces.* — Dans l'expression de $V(r, z)$ précédemment calculée si $r$ tend vers zéro, $r \neq 0$, V tend vers $V_0$ et $\partial V/\partial r$ tend vers zéro. Donc dans le cas d'un pinceau infiniment mince, pour avoir les électrodes à l'extérieur du faisceau il suffira de trouver une solution de $\Delta V = 0$ qui prenne la valeur $V = V_0$ et $\partial V/\partial r = 0$ pour $r = 0$; pour avoir les électrodes il suffira alors de tracer les équipotentielles $V = 0$ et $V = V_a$ (potentiel anodique) et de matérialiser les surfaces de révolution ainsi obtenues par des plaques métalliques portées respectivement au potentiel $V = 0$ et $V = V_a$.

D'où

$$g(\theta) = 1 - 0,777\,\theta^2 + 0,1188\,\theta^4 - 0,006828\,\theta^6 + \ldots.$$

Pour $\theta = 0$, on a $\sin\theta = 0$, $g'(0) = 0$, donc $\partial V/\partial r = 0$ pour $r = 0$.

L'équipotentielle $V = 0$ est donnée par $g(\theta) = 0$ : c'est la droite $\theta = \theta_0$ tel que $g(\theta_0) = 0$. On a $\theta_0 = 1,30$ rad.

L'équipotentielle $V = V_a$ a pour équation

$$V_a = K\rho^{\frac{4}{3}} g(\theta).$$

Revenons au cas réel; nous avons vu qu'on a

$$z = K_1 V_0^{\frac{3}{4}}(1 + \beta_1 V_0 + \beta_2 V_0^2 + \ldots),$$

avec une approximation suffisante on peut écrire

$$z \simeq K_1 V_0^{\frac{3}{4}}(1 + \beta_1 V_0)$$

(par exemple si $V_0 = 250\,000$ V, $\beta_1 V_0$ est de l'ordre de 5 %).

On peut écrire

$$V_0 \simeq K z^{\frac{4}{3}}\left(1 - \frac{4}{3}\beta_1 K z^{\frac{4}{3}}\right).$$

En utilisant la méthode précédente nous cherchons une solution de la forme

$$V = K\rho^{\frac{4}{3}} g(\theta) - \frac{4}{3}\beta_1 K^2 \rho^{\frac{8}{3}} h(\theta), \qquad \text{avec} \quad g(0) = h(0) = 1 \quad \text{pour } \theta = 0,$$

d'où

$$g(\theta) = 1 - 0,777\,\theta^2 + 0,1188\,\theta^4 + \ldots$$

et

$$h(\theta) = 1 - 2,44\,\theta^2 + 1,39\,\theta^4 - 0,329\,\theta^6 + 0,0417\,\theta^8 + \ldots.$$

Dans le plan méridien la trace de l'équipotentielle $V = 0$ est donnée par

$$g(\theta) - \frac{4}{3}\beta_1 K h(\theta)\,\rho^{\frac{4}{3}} = 0.$$

De même, pour l'équipotentielle $V = V_a$,

$$V_a = K\rho^{\frac{4}{3}}\left[g(\theta) - \frac{4}{3}\beta_1 K h(\theta)\,\rho^{\frac{4}{3}}\right];$$

$\beta_1$ est une constante indépendante de $J_0$ et K dépend de $J_0$.

Nous représentons graphiquement les résultats obtenus dans le cas où $J_0 = 10$ A/cm² et $V_a = 500\,000$ V (les courbes en pointillé représentent les résultats obtenus en utilisant la formule de Langmuir).

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) B. Meltzer, *Brit. J. Appl. Phys.*, 10, 1959, p. 391.
(2) C. J. Milner, *Brit. J. Appl. Phys.*, 12, 1961, p. 346.
(3) J. R. Pierce, *Theory and Design of Electron Beams*, D. Van Nostrand, New-York, 1949.

produit une tension dont la phase est égale à l'angle du rotor avec une position origine. Il est ainsi possible d'obtenir une phase continûment et linéairement variable en fonction du temps, en entraînant le rotor à l'aide d'un moteur à vitesse constante. Cette vitesse peut varier de 1 t/mn à 1 t par 30 mn selon les durées d'enregistrement compatibles avec la constante de temps du circuit de sortie RC.

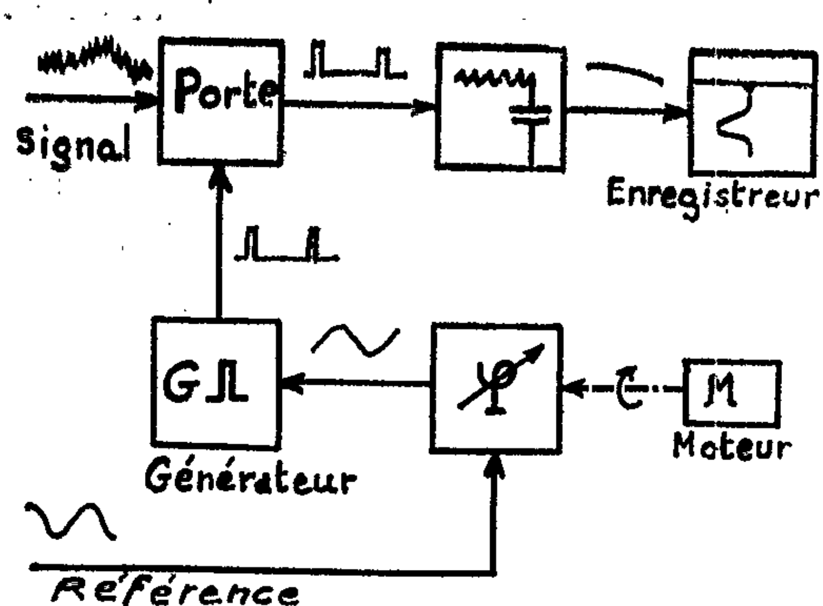



Fig. 1.

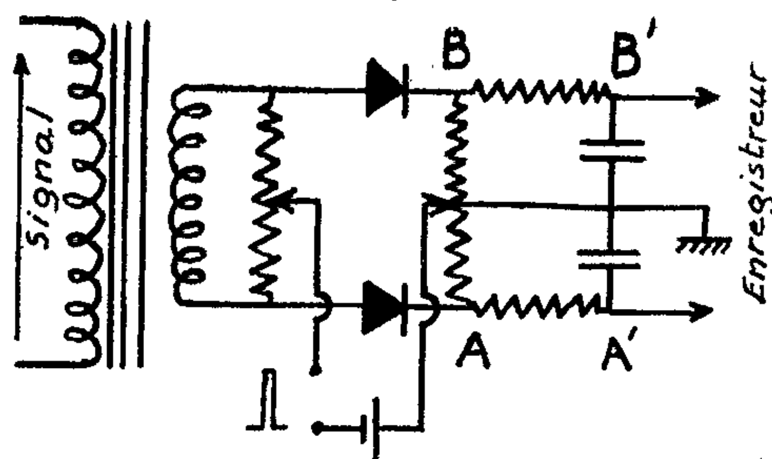



Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma général de l'échantillonneur.
Fig. 2. — Schéma de la « porte ».

*Étude du bruit.* — Afin de vérifier la théorie faite précédemment (¹), nous avons étudié la transmission du bruit par l'échantillonneur. Nous appliquons à l'entrée un bruit blanc filtré, et nous étudions la puissance de bruit à la sortie en fonction de la largeur $\varepsilon$ des impulsions.

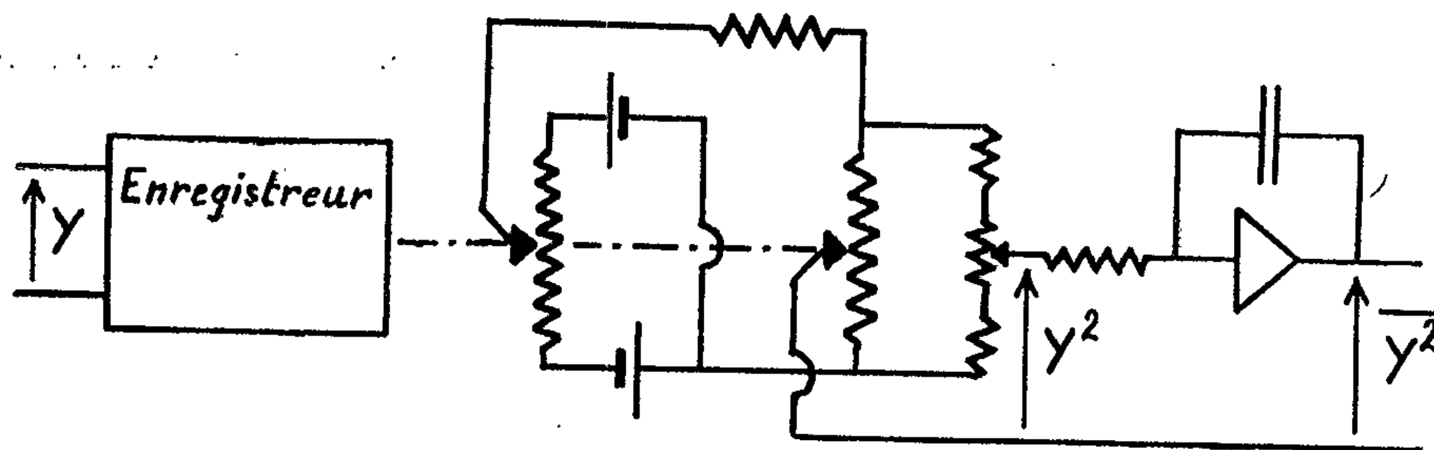



Fig. 3. — Dispositif de mesure de la puissance de bruit à la sortie.

— Générateur de bruit : pour obtenir un spectre de bruit bien défini, nous utilisons une diode de bruit suivie d'un amplificateur dont le bruit propre est négligeable. Un filtre RC passe-bas, de constante de temps $T_e = 17{,}7\ \mu s$, et les liaisons capacitives des amplificateurs, donnent ainsi l'équivalent d'un bruit blanc filtré entre 15 et 9 000 Hz. La puissance de bruit, $\overline{X}^2$, à l'entrée de l'échantillonneur, est mesurée par un thermocouple.

— Mesure du bruit à la sortie de l'échantillonneur : par construction, le bruit de sortie a un faible niveau et un spectre limité à 1/10 de hertz

Les points expérimentaux portés sur ces trois figures, montrent l'excellent accord obtenu avec la théorie.

*Étude d'un signal de résonance.* — Nous donnons sur la figure 7 le résultat obtenu en échantillonnant un faible signal de résonance nucléaire. Il s'agit de la raie du $^{57}Fe$, qui observée directement à l'oscilloscope se présente ici avec un rapport signal/bruit de l'ordre de 1. Après échantillonnage, on obtient sur l'enregistreur une raie très améliorée, avec un rapport signal sur bruit voisin de 20.

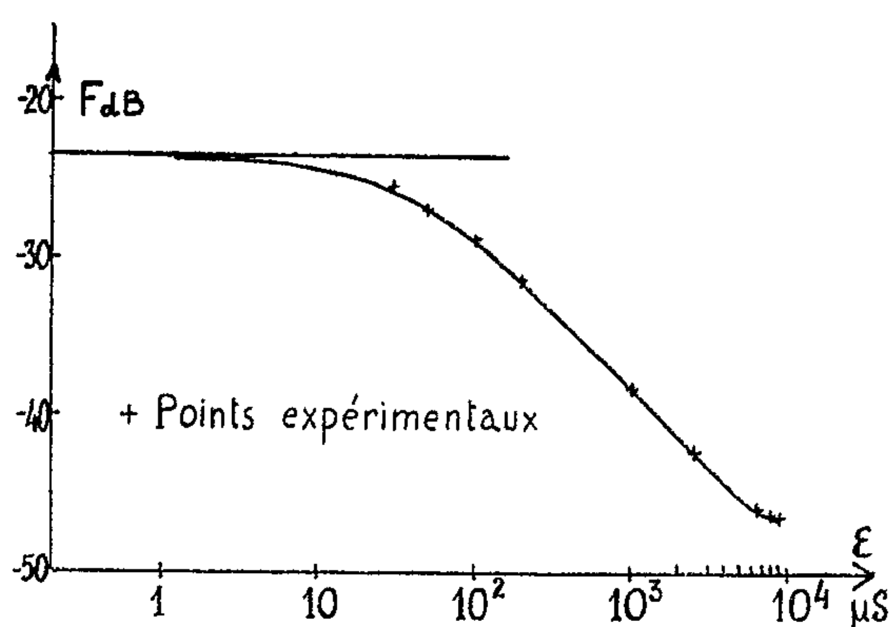



Fig. 6.

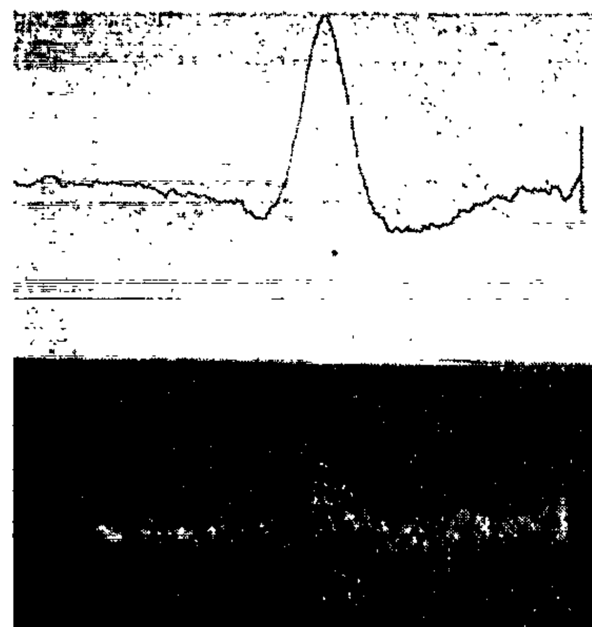


Fig. 7.

Fig. 6. — Facteur de bruit en fonction de ε.

Fig. 7.

*En bas :* Raie de résonance observée directement à l'oscilloscope.
*En haut :* Enregistrement de cette même raie par échantillonnage.

*Conclusion.* — Nos mesures montrent donc qu'on peut prévoir l'amélioration du rapport signal sur bruit par un échantillonneur, et choisir en conséquence la valeur de ses éléments. Le nombre d'harmoniques utiles du signal périodique limite la largeur ε des impulsions; le temps de corrélation de ce signal limite la constante de temps de sortie $T_s$. Ce procédé de détection est actuellement utilisé au laboratoire pour l'étude de la résonance nucléaire des corps ferromagnétiques. Il est souvent indispensable pour détecter le signal; dans les autres cas, il permet d'augmenter la précision des mesures car l'enregistrement obtenu reproduit exactement la forme réelle du signal.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1696.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

Ici, $E_0 = V_0/L$, $E_1 = V_1/L$, $V_0$ est le potentiel de la sonde, $V_1$ potentiel haute fréquence superposé à la sonde et $\delta$ l'angle de phase du champ électrique oscillant.

L'équation cinétique des électrons dans une gaine est donnée par

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = eE_0 x + eE_1 \sin(\omega t - \delta). \tag{4}$$

Avec la condition initiale que $x = L$ et $dx/dt = -v$ à $t = 0$, et en tenant compte du critère de capture des électrons à la surface de la sonde, c'est-à-dire $dx/dt < 0$ à $x = 0$, le temps de transit des électrons $\tau$ à travers la distance L est déterminé à partir d'une solution de l'équation (4) en mettant $x(t) = 0$, à savoir que

$$\frac{1}{2}\frac{eE_0}{m}t^2 - vt + L - \frac{eE_1}{m\omega^2}(\sin\omega t - \omega t)\cos\delta + \frac{eE_1}{m\omega^2}(\cos\omega t - 1)\sin\delta = 0. \tag{5}$$

En ramenant le temps de transit $\tau$ dans l'expression $dx/dt \mid t = \tau$, nous pouvons déterminer une vitesse critique $v_c(\delta)$ qui satisfait au critère de capture des électrons. Alors la densité du courant collecté par la sonde est donnée par

$$j_e(\delta) = e\int_{v_c(\tau)}^{\infty} v f(v)\,dv. \tag{6}$$

Puisque la vitesse critique dépend de $\delta$, le courant détecté doit être exprimé par

$$j_e = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} j_e(\delta)\,d\delta. \tag{7}$$

Dans un cas général, il est difficile de déterminer $\tau$ à partir de l'équation (5). Nous considérons donc la limite inférieure de la fréquence. Si $V_1 \ll V$, la limite inférieure de $\omega$ est donnée par

$$\omega < \frac{1}{L}\left(\frac{2eV_0}{m}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Dans ce cas, l'équation (5) est simplifiée et donne

$$\frac{1}{2}\left(\frac{2E_0}{m} - \frac{eE_1}{m}\sin\delta\right)t^2 - vt + L = 0 \tag{9}$$

et le critère de capture des électrons donne

$$v_c(\delta) = \left[2e\frac{V_0 - V_1\sin\delta}{m}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Enfin, la densité du courant continu s'écrit, au moyen des équations (6) et (7), comme suit :

$$j_e = \frac{e}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_{v_c(\delta)}^{\infty} v f(v)\,dv\,d\delta = j_0 I_0\left(\frac{eV_1}{kT}\right). \tag{10}$$

car la région de fréquence $\omega \approx \omega_p$ sera considérée comme celle de basse fréquence. La théorie est applicable à cette gamme de fréquence. Si L est aussi grand que dans le cas *c* de la figure 1, le phénomène de résonance doit être influencé par le temps de passage. Dans ce cas, il faut calculer le courant de résonance en utilisant non $\nu_e(\delta)$, mais $\nu_n(\delta)$. La dépendance de la hauteur du pic avec $V_1$ sera alors modifiée. Selon Cairns, la hauteur du pic étant proportionnelle à $(eV_1/kT)\, I_1\, (eV_1/kT)$ comme prévu par la théorie, elle permet de justifier le cas *c*. Il a cependant déterminé que $L \simeq 3{,}5$ cm, $\lambda_D$ étant 0,15 cm. Ce fait peut suggérer la possibilité du cas *c*. Malgré la propriété ambiguë de L, nous avons pu formuler la caractéristique du courant redressé de la sonde haute fréquence.

(*) Séance du 18 février 1963.

(1) L. B. LOEB, *Basic Processes of Gaseous Electronics* (Univ. of California Press, Berkeley, Los Angeles, 1955).
(2) K. TAKAYAMA, H. IKEGAMI et I. MIYAZAKI, *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 238.
(3) Y. H. ICHIKAWA et H. IKEGAMI, *Prog. Theor. Phys.*, 28, 1962, p. 315.
(4) R. B. CAIRNS, I. M. 58, Radio Research Station, Slough, Berks, England.

*(Faculté des Sciences et de Technologie, Université de Nihon, Chiyoda-ku, Tokio.)*

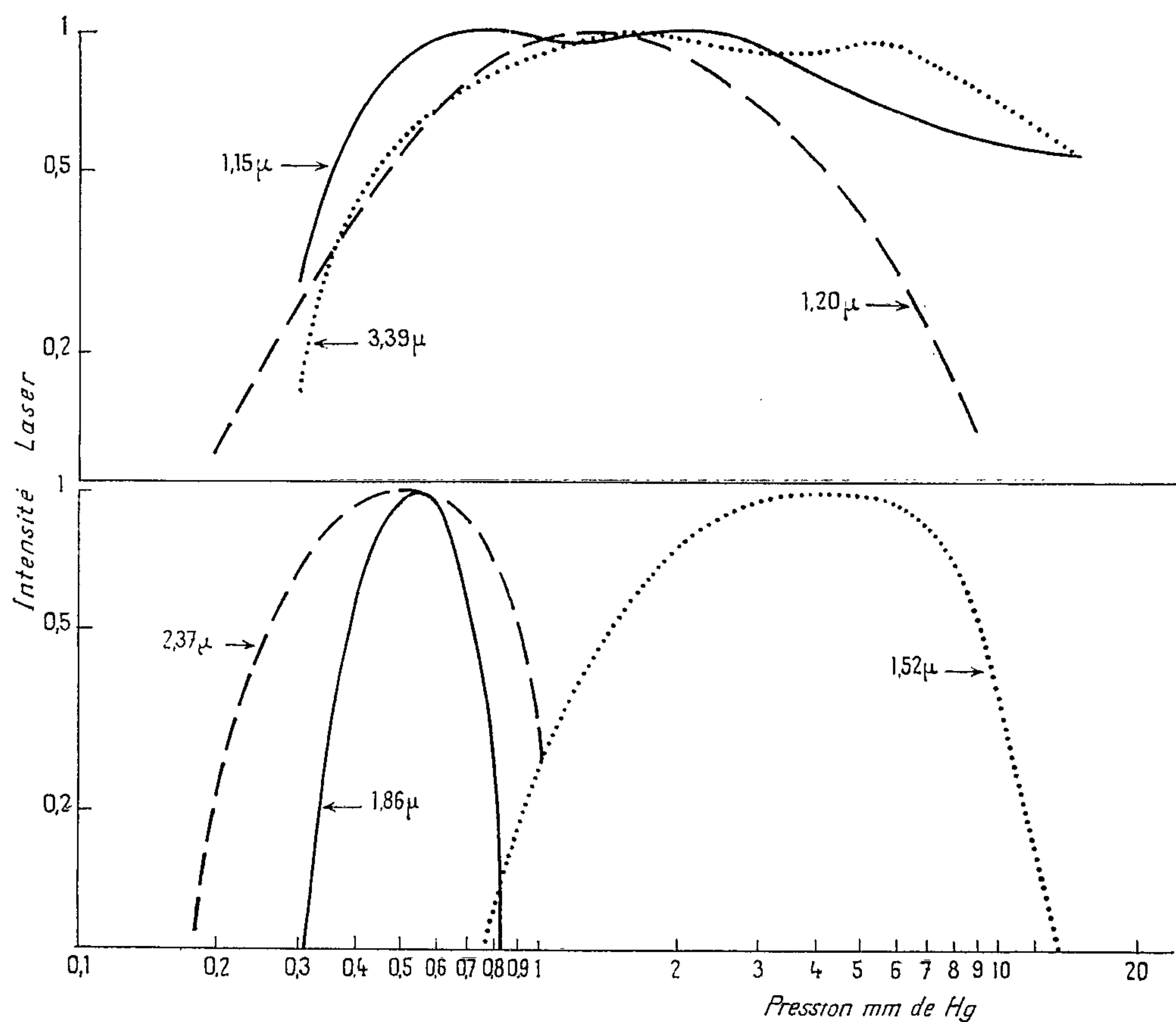



Fig. 1.

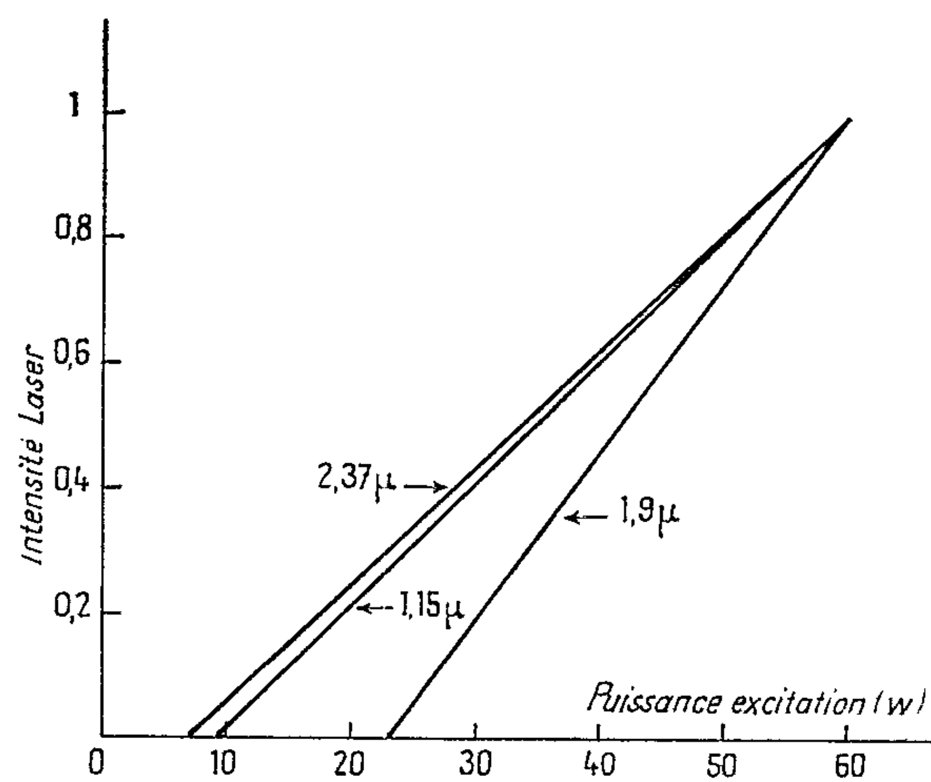



Fig. 2.

(*) Séance du 1er avril 1963.
(1) Par exemple : W. R. BENNETT, *Applied Optics*, 1962, suppl. 1, p. 24.
(2) R. GRUDZINSKI, Communication privée.

(*Département de Physique appliquée de la C. S. F., à Corbeville.*)

Utilisation. — Nous avons prouvé la bonne marche de notre appareil en reprenant des travaux antérieurs, effectués en région de transparence ou d'absorption, dans les domaines visible ou proche ultraviolet. Nous citons quelques résultats, mettant en évidence les qualités du montage.

1. *Région de transparence :*

— Solutions aqueuses d'iodure de potassium : Quatre mesures concordantes, à plusieurs longueurs d'onde, nous ont donné les mêmes résultats que Okazaki [4] : linéarité des variations de $\alpha$ en fonction de $c$; même $[\Lambda]_{sol}^{\lambda}$ à 0,3 % près.

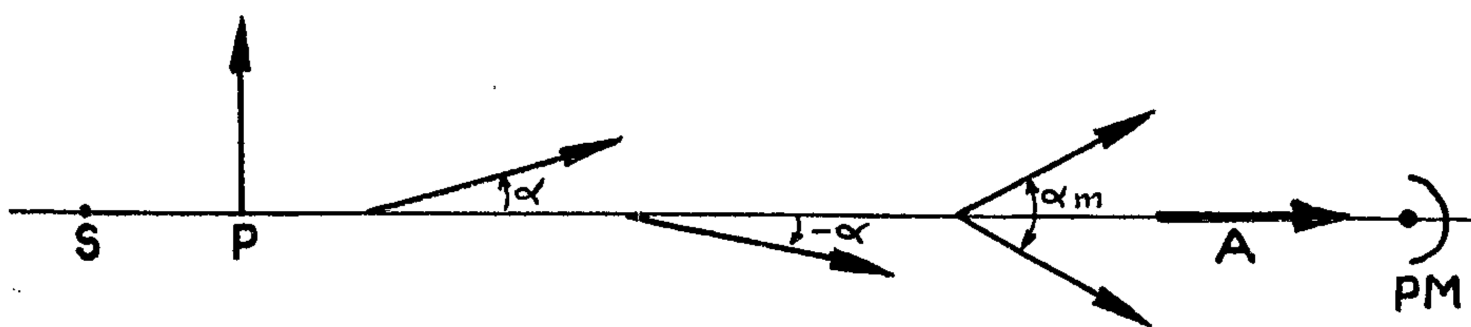



Fig. 1. — Schéma du spectropolarimètre utilisé.

— Solutions eau-acétone (*fig.* 2) : Avec un champ cinq fois plus petit que Scharf [5], nous pouvons reproduire ses résultats à mieux que 0,4 % près pour quatre longueurs d'onde. En apportant à nos mesures la correction due à la contraction de volume du mélange, nous avons obtenu une loi bien linéaire pour la variation $\Lambda_{sol}^{\lambda} = f(c)$.

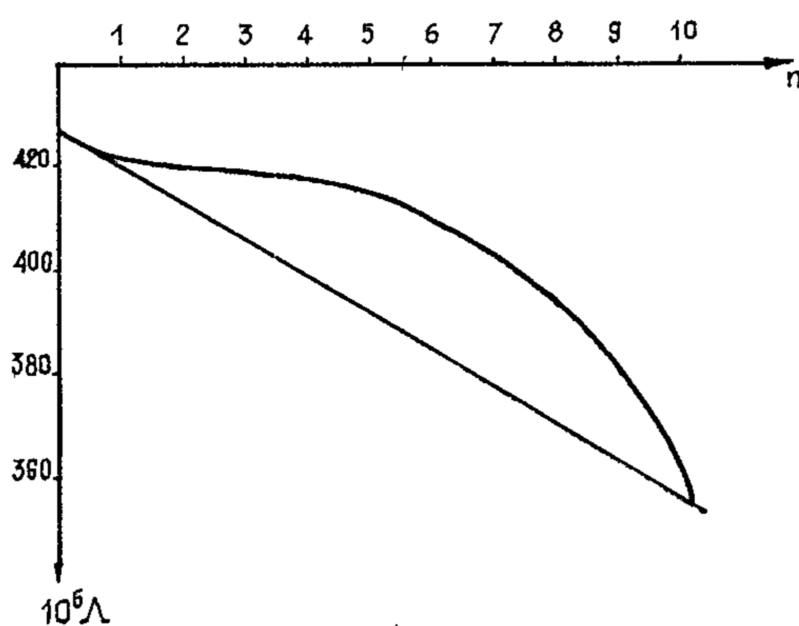



Fig. 2. — $\Lambda$, constante de Verdet de solutions aqueuses d'acétone pour $\lambda = 4\,360$ Å en deg.$G^{-1}$.$cm^{-1}$.
$n$, centimètres cubes d'acétone dans 10 $cm^3$ de mélange.

2. *Région d'absorption :*

— Solutions aqueuses de $CoCl_2$ (*fig.* 3) : Nous aboutissons facilement à la courbe décrite par Miescher [6] puis Scherer [7], avec un point d'inflexion vers $\lambda_0 = 5100$ Å. Cet exemple convenait malheureusement assez mal pour rendre compte de la bonne marche du montage; on sait, en effet [[6], [8]],

de D. R. M. en région de transparence et en région d'absorption, entre 6 000 et 2 500 Å. Nous pouvons raisonnablement envisager l'étude des liquides absorbants sous faible épaisseur et des solutions, même très diluées, puisque l'appareil permet de mettre en évidence des angles de rotation de l'ordre du millième de degré. Notre étude de cétones pures, ou en solution dans différents solvants [10], nous a montré que cet espoir était bien fondé.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) M. BILLARDON, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 233-267.
(2) M. KORNETZKI, *Siemens*, 29, 1955, p. 268.
(3) N. O. YOUNG, *Nature*, 182, 1958, p. 333.
(4) A. OKAZAKI, *Mem. Ryojun Coll. Eng.*, 9, 1936, p. 101.
(5) K. SCHARF, *Ann. Physik*, 13, 1932, p. 377.
(6) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta*, 3, 1930, p. 121.
(7) M. SCHERER, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 950.
(8) A. CHATILLON, *Ann. Phys.*, 9, 1928, p. 187.
(9) A. COTTON et R. SERVANT, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 513.
(10) Sous presse.

(*Laboratoire d'Optique de l'École de Physique et Chimie industrielles,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

précision. La technique doit pouvoir servir également hors du domaine de la radiocristallographie.

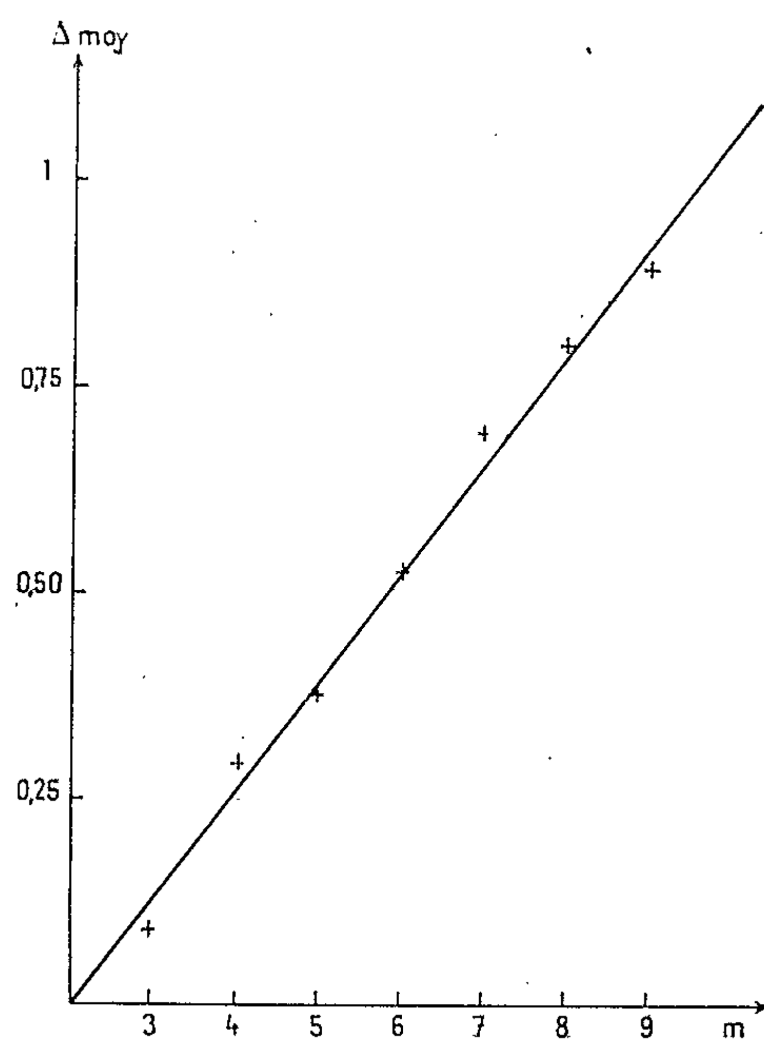



Fig. 1.

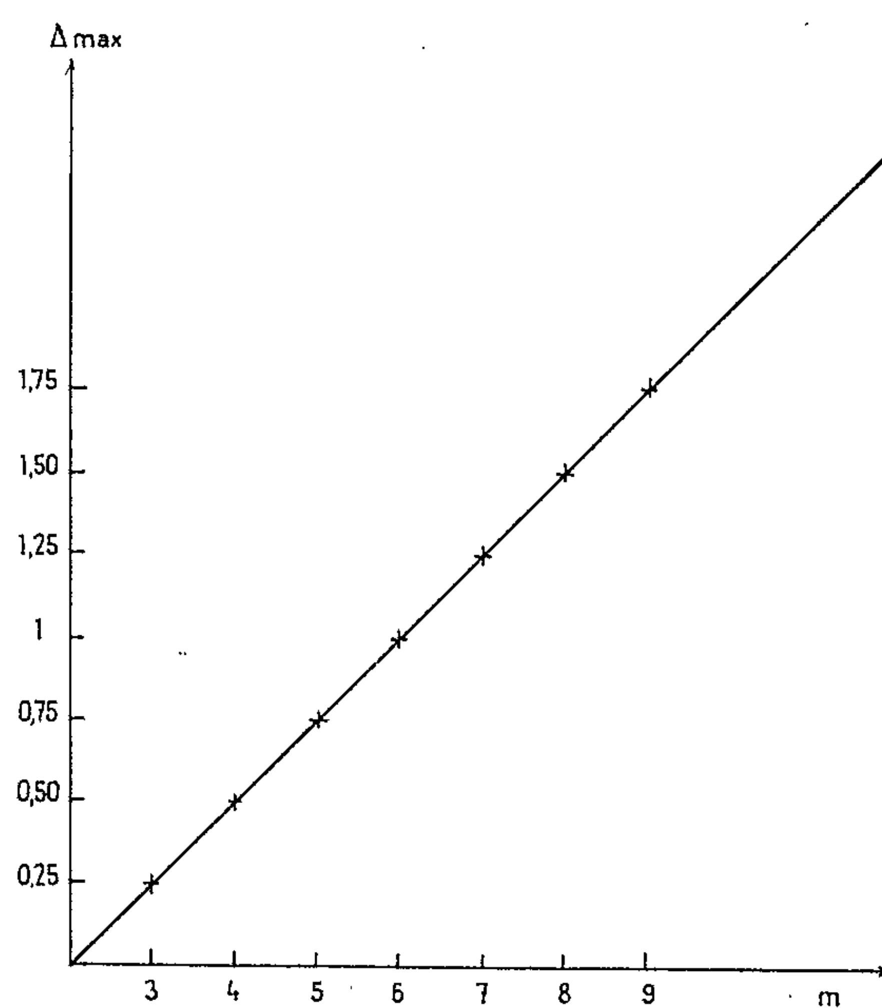



Fig. 2.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(¹) G. von Eller, *Acta Crystallographica*, 13, 1960, p. 628.

(²) G. von Eller, *Acta Crystallographica*, 14, 1961, p. 958.

(*Laboratoire de l'I. R. Ch. A.*, 12, *quai Henri-IV, Paris*, 4ᵉ.)

La précision des mesures est limitée par l'erreur sur la longueur d'onde d'extinction due au pouvoir de résolution fini du spectrophotomètre, et par l'erreur sur l'épaisseur de la lame étudiée, due aux défauts de poli et de parallélisme du cristal, qui dépendent de l'habileté de l'expérimentateur. L'incertitude sur nos mesures est inférieure à 0,000 2 pour $n_g - n_p \approx 0{,}02$.

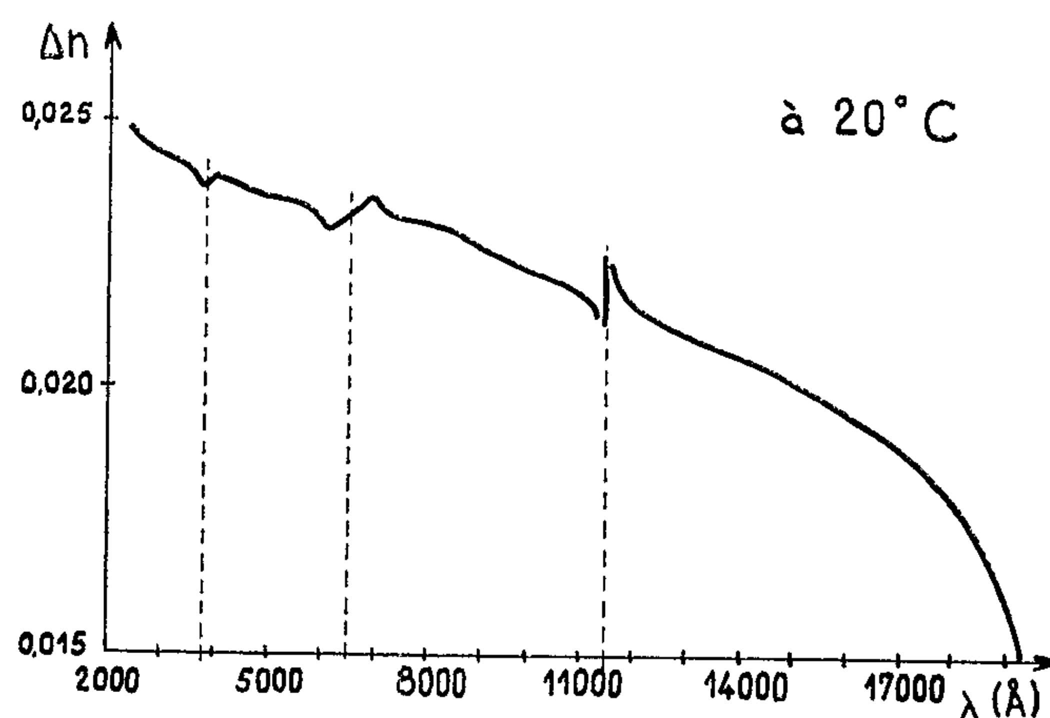



Fig. 1.

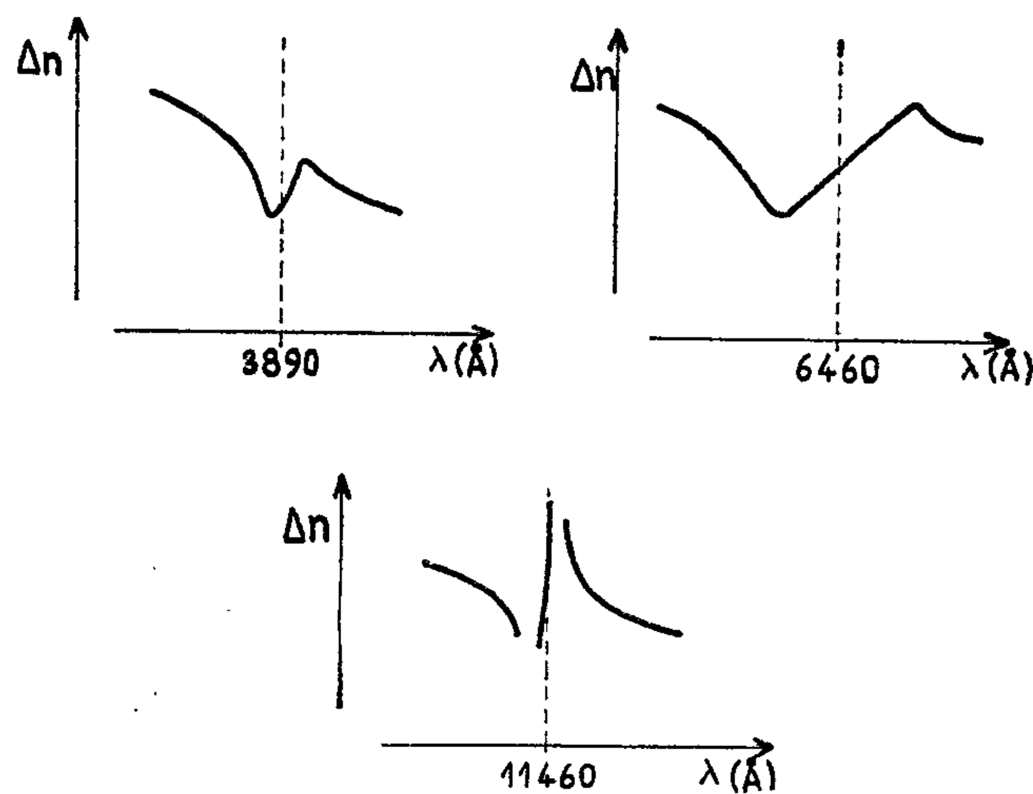



Fig. 2.

Dans le visible, des mesures avaient été faites pour quelques longueurs d'onde [(4), (5)]. Elles sont en accord, dans la limite d'incertitude, avec celles que nous avons obtenues.

(*) Séance du 8 avril 1963.
(1) L. R. Ingersoll, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 1145.
(2) R. Tréhin, *Ann. Phys.*, 11e série, 20, 1945, p. 372.
(3) N. Underwood, F. G. Slack et E. B. Nelson, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 355.
(4) Topsoë et Christiansen, *Ann. Chim. Phys.*, 1, 1874, p. 61.
(5) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, 4, 1878, p. 30.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

millivoltmètre électronique, et les différents harmoniques avec un amplificateur sélectif (analyseur d'harmonique L. E. A.).

*Résultats.* — Nous avons étudié quatre produits luminescents :

— un sulfure de zinc activé au manganèse (D 32);

— trois sulfures mixtes de zinc et de cadmium, contenant $2.10^{-3}$ g de manganèse par gramme de sulfure mixte et coactivés avec des traces d'or (L 1), d'argent (M 24) ou des traces d'or et du chlorure de baryum (L 36).

Le champ agissant aussi bien dans un sens que dans l'autre, dans la mesure où la cellule est symétrique, l'harmonique 2 doit être la composante importante.

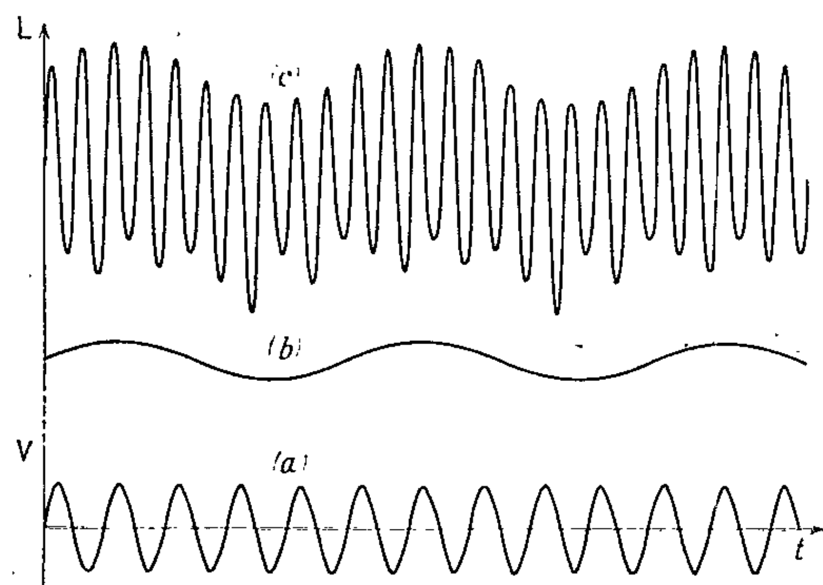



Fig. 1.

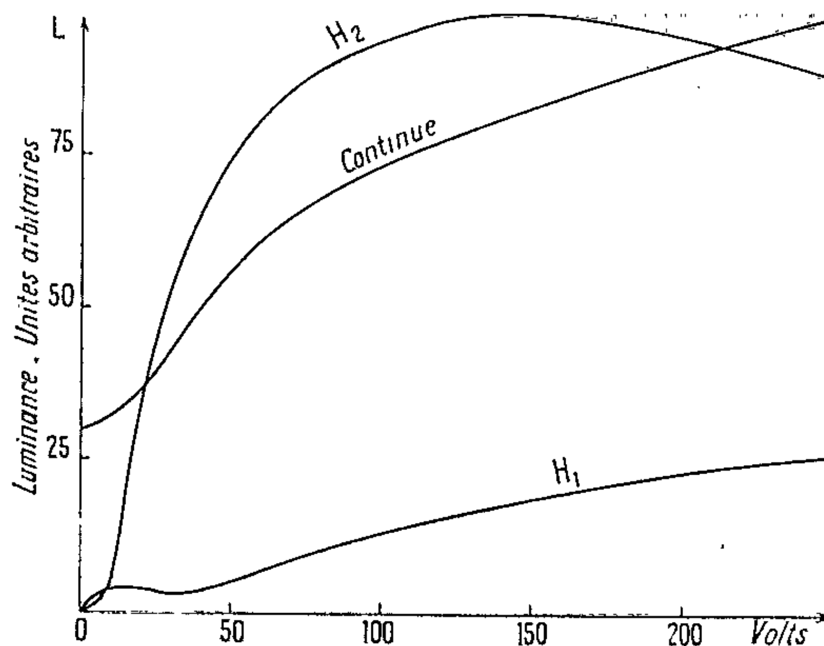



Fig. 2.

Fig. 1.

*a.* Tension appliquée à la cellule (400 Hz).

*b.* Luminance sous l'action des rayons X seuls.

(Les fluctuations, 50 Hz, sont dues au redressement imparfait de la haute tension du tube de rayons X).

*c.* Onde de luminance sous l'action simultanée des rayons X et du champ électrique.

Fig. 2. — Sulfure L 36 : Composante continue, fondamental $H_1$ et harmonique 2 ($H_2$) de l'onde de luminance, en fonction de la tension appliquée V.

Le fondamental ($H_1$) traduirait assez bien l'asymétrie de la cellule (une électrode est métallique et en contact avec la poudre, l'autre est isolée par une feuille de mica) : dans l'ensemble, et particulièrement pour les sulfures L 36 et M 24, c'est une fonction compliquée de la tension (*fig.* 2). Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par G. Bataillier avec certaines cellules E. L. ([8]). Le D 32 a un « seuil » E. L. plus bas que les autres produits, mais par différence on peut obtenir la courbe d'électro-renforcement (en pointillé sur la figure 3).

L'harmonique 4 pourrait être rattaché à un pic secondaire, mais ce dernier est inexistant, comme dans l'E. L. des ZnS (Mn). L'absence quasi-

Les rayons X créent des paires électrons-trous; la recombinaison s'effectue, soit par l'intermédiaire de centres radiatifs liés au manganèse, soit par l'intermédiaire de centres non radiatifs (le rendement lumineux des sulfures étudiés est faible, des centres radiatifs émettant dans un autre domaine de longueur d'onde peuvent aussi entrer en compétition).

En présence d'un champ électrique, les électrons sont accélérés dans la bande de conduction; leur accélération se produit dans les mêmes conditions en E. L. et en E. R., sans doute dans des régions où le champ est très élevé.

La proportion d'électrons qui ont une énergie W est $e^{-\beta W/E}$, $\beta$ constante caractéristique du sulfure, E champ électrique local (9) qui serait proportionnel à $\sqrt{V}$.

Pour des champs élevés, la proportion d'électrons, susceptibles d'atteindre l'énergie d'ionisation des centres radiatifs, produit l'E. L. Pour des champs faibles, cette proportion reste négligeable, mais il peut y avoir ionisation de centres non radiatifs peu profonds (quelques dixièmes d'électron-volt). Ce phénomène diminue évidemment la probabilité de transition non radiative et explique le renforcement comme une amélioration du rendement lumineux.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) M. DESTRIAU, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2898; G. et M. DESTRIAU, J. MATTLER et H. E. GUMLICH, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 1955, p. 682.

(2) J. MATTLER, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 758.

(3) P. M. JAFFE, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 667.

(4) H. E. GUMLICH, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 117.

(5) G. WENDEL, *Monatsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin*, 3, 1961, p. 266.

(6) G. DESTRIAU, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1797.

(7) J. MATTLER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2051.

(8) J. PRAGOUT, *Thèse de 3e cycle*, Poitiers, 1962.

(9) D. CURIE, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 510.

(*Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.*)

le rôle essentiel ($J = 6$ ou 7). Connaissant le spectre des particules primaires $N_1(E_1)$, nous obtenons le spectre de protons secondaires $N_p(E_p)$ (3),

$$N_p(E_p) \simeq \sum_f N_1(E_1 = E + Q - E_f^* - E_p) \sum_J P(J) \frac{\sum_l \varepsilon_{lJ}^{j_f} \Gamma_p^{lJ}(E_p, E_f^*)}{\Gamma_\gamma^J + \sum_{lf'} \varepsilon_{lJ}^{j_{f'}} \Gamma_p^{lJ}(E_p - E_{f'}^*, E_{f'}^*)}$$

(l'influence de la parité des niveaux est négligeable);

$Q$ est la balance énergétique de la réaction;

$\Gamma_p^{lJ}(E_p, E_f^*)$ est la largeur du niveau $J$ pour l'émission d'un proton d'énergie $E_p$ et de moment angulaire $l$ au niveau final d'énergie d'excitation $E_f^*$;

$\Gamma_\gamma^J$ est la largeur pour l'émission $\gamma$ à tous les niveaux possibles. Suivant le modèle statistique, on peut montrer que $\Gamma_\gamma$ est presque indépendant de $J$ et de l'énergie d'excitation $E^*$ du noyau composé;

$j_f = J_f \pm 1/2$, où $J_f$ est le spin du niveau final du noyau résiduel;

$\varepsilon_{lJ}^{j_f} = 2$ si les deux valeurs de $j_f$ peuvent se combiner avec $l$ pour former $J$;

$\varepsilon_{lJ}^{j_f} = 1$ si une seule des valeurs de $j_f$ peut se combiner avec $l$ pour former $J$;

$\varepsilon_{lJ}^{j_f} = 0$ si aucune des valeurs de $j_f$ ne peut se combiner avec $l$ pour former $J$.

La somme sur $f$ porte sur tous les niveaux accessibles du noyau final. Nous pouvons écrire $\Gamma_p^{lJ}$ sous la forme

$$\Gamma_p^{lJ} = A D(E^*, J) T_l(E_p);$$

où $A$ varie lentement avec l'énergie par rapport à $D$ et $T_l$. $D$ est l'écartement de deux niveaux de spin $J$ à l'énergie d'excitation $E^*$. On peut l'écrire

$$D(E^*, J) = \frac{\mathrm{Cte}}{2J+1} \exp\left[\frac{J(J+1)}{2\sigma^2}\right] \exp\left(-\frac{E^*}{T}\right),$$

$T$ et $\sigma$ variant avec chaque noyau.

3. *Application à la réaction* $^{63}Cu(\alpha, np)\,^{65}Zn$. — Nous avons appliqué ces résultats au spectre obtenu par Lassen et Sidorov après bombardement d'une cible de $^{63}Cu$ par des $\alpha$ de 17,8 MeV (2). Nous considérons que la plupart des protons secondaires sont émis dans la réaction $(\alpha, np)$. Nous sommes alors au seuil de la réaction $(\alpha, 2n)$ et seuls protons et $\gamma$ pourront être émis. Nous négligeons les réactions $(\alpha, 2p)$ et $(\alpha, \alpha' p)$ dont on peut estimer la contribution à 20 % environ.

Nous avons calculé $P(J)$ à l'aide des fonctions de Coulomb. Le spectre primaire $(\alpha, n)$ est de la forme

$$N(E_n) = \mathrm{Cte}\, E_n \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \qquad \text{avec} \quad T \simeq 1{,}1 \text{ MeV} \quad (4).$$

obtenons les pourcentages suivants pour les transitions aux différents niveaux :

| | | |
|---|---|---|
| Fondamental : | 54 % | (courbe 3); |
| 1° État excité : | 11 | (courbe 4); |
| 2° État excité : | 20 | (courbe 5); |
| 3° État excité : | 10 | (courbe 6); |
| 4° et 5° États excités : | 4 | (courbe 7); |
| 6° et 7° États excités : | 2 | (courbe 8). |

Le rapport des surfaces des courbes 2 et 1 nous donne

$$R = \frac{\sigma(\alpha, np)}{\sigma(\alpha, n\gamma) + \sigma(\alpha, np)} \simeq 0,164.$$

Les sections efficaces $\sigma(\alpha, n\gamma)$ et $\sigma(\alpha, np)$ ont été mesurées à Copenhague par des méthodes radiochimiques :

$$\sigma(\alpha, n\gamma) = 390 \text{ mbarns}, \qquad \sigma(\alpha, np) + \sigma(\alpha, pn) = 150 \text{ mbarns}.$$

Connaissant le spectre $(\alpha, p)$, nous pouvons estimer $\sigma(\alpha, pn)$ à 50 mbarns. On obtient alors pour R une valeur expérimentale de 0,205. Nos résultats basés sur le modèle statistique sont donc en accord convenable avec l'expérience étant donné les approximations que nous avons faites. D'autre part, l'importance des J élevés, donc, des $l$ élevés (jusqu'à $l = 5$) explique l'anisotropie trouvée par Lassen et Sidorov [2].

(*) Séance du 1er avril 1963.

[1] ALLAN, *Nucl. Phys.*, 6, 1958, p. 464.

[2] LASSEN et SIDOROV, *Nucl. Phys.*, 19, 1960, p. 579.

[3] HAUSER et FESHBACH, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 366.

[4] SIDOROV, *Nucl. Phys.*, 35, 1962, p. 253.

[5] BUTLER et GOSSETT, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1473.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

de multiplication :

$$\alpha = \frac{k\beta - \delta k}{\theta},$$

$\theta$ est la durée de vie moyenne des neutrons et $\lambda$ la constante radioactive des neutrons retardés.

A partir du système (1) on obtient

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2 n}{dt^2} + (\alpha + \lambda)\dfrac{dn}{dt} - \dfrac{\lambda\,\delta k}{\theta} n = \dfrac{ds}{dt} + \lambda s, \\ \dfrac{d^2 C}{dt^2} + (\alpha + \lambda)\dfrac{dC}{dt} - \dfrac{\lambda\,\delta k}{\theta} C = \dfrac{k\beta}{\theta} s. \end{cases}$$

Les solutions du système (2) sont

$$(3) \qquad \begin{cases} n = A_0\, e^{\omega_0 t} + A_n\, e^{\omega_n t} + n_p, \\ C = \dfrac{1}{\lambda}\left[A_0(\omega_0 + \alpha)\, e^{\omega_0 t} + A_n(\omega_n + \alpha)\, e^{\omega_n t}\right] + C_p, \end{cases}$$

où $A_0$ et $A_n$ sont des constantes dépendant des conditions initiales, $\omega_0$ et $\omega_n$ sont les racines de l'équation caractéristique du système (2). Pour un réacteur sous-critique $\omega_0$ et $\omega_n$ sont négatifs. $n_p$ et $C_p$ sont des solutions particulières.

*a. Cas du signal saut de source.* — Dans ce cas les équations (1) conduisent à la solution

$$(4) \qquad n = \frac{s_M}{(\omega_n - \omega_0)\,\delta k}\left[(\theta\omega_n - \delta k)\, e^{\omega_0 t} - (\theta\omega_0 - \delta k)\, e^{\omega_n t}\right] - \frac{s\theta}{\delta k}, \qquad \text{avec } s = s_0 + s_M.$$

Les termes $\omega_0$ et $\omega_n$ étant négatifs et respectivement sensiblement égaux à $-\alpha$ et $-\lambda$ avec $\alpha \gg \lambda$ et $\lambda\theta \ll |\delta k|$ [$\lambda$ étant faible ($7{,}7.10^{-2}$) et $\alpha$ variant entre 20 et 5 000], on aura

$$n = \frac{s_M k\beta}{\alpha\,\delta k} e^{-\lambda t} - \frac{s_M}{\alpha} e^{-\alpha t} - \frac{s\theta}{\delta k}.$$

On voit que ceci se réduit pour $t$ faible (0,1 s environ) à

$$(6) \qquad \frac{n - n_0}{s_M} = \frac{\beta}{\alpha\,\delta k} - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha t} - \frac{\theta}{\delta k}$$

ou encore :

$$(7) \qquad \frac{n - n_0}{s_M} = \frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}).$$

Cependant un signal saut de source étant physiquement difficile à réaliser, il nous paraît nécessaire d'étudier un signal source de forme exponentielle ce qui est plus réaliste.

*b. Cas du signal source exponentiel.* — On a dans ce cas :

$$(8) \qquad s = s_0 + s_M(1 - e^{-\gamma t}).$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode générale de dessiccation des substances volatiles. Application à la préparation de l'alcool absolu.* Note (*) de M. **Yvan Schwob** (¹), présentée par M. Louis Hackspill.

Certaines membranes à base de substances hydrophiles, telles que les pellicules de cellulose régénérée ou les papiers durcis à la gélatine, présentent, vis-à-vis de la vapeur d'eau, une nette perméabilité; elles sont, par contre, complètement imperméables aux gaz atmosphériques ainsi qu'aux vapeurs d'un grand nombre de composés organiques. Grâce à ces propriétés, ces membranes conviennent pour la déshydratation directe des substances volatiles.

Lorsqu'on introduit, par exemple, un mélange d'alcool éthylique et d'eau dans un récipient bouché par une feuille de cellophane, le mélange se concentre lentement par évaporation sélective de l'eau; un examen plus approfondi de ce phénomène montre, que si durant l'opération il ne s'est produit aucune condensation sur la face intérieure de la membrane, la totalité de l'alcool est restée dans l'enceinte. La plupart des alcools, éthers et hydrocarbures, pour lesquels la cellulose n'a d'ailleurs aucune affinité, peuvent être déshydratés de la même façon.

Voici quelques remarques d'ordre pratique, concernant l'emploi des membranes cellulosiques comme parois semi-perméables à la vapeur d'eau :

1. En phase gazeuse, l'extraction sélective de l'eau s'obtient par exemple, en appliquant un courant d'air chaud contre la face extérieure de la pellicule. La durée de l'opération est fonction de la différence des pressions partielles de vapeur d'eau de part et d'autre de celle-ci. En l'absence d'aération, un papier de 0,02 mm d'épaisseur laisse passer environ 150 mg d'eau par décimètre carré et par heure lorsque la différence des pressions de vapeur d'eau est de 1 cm de mercure.

2. Le contact direct d'un liquide avec la membrane ne modifie pas ses propriétés tant que le liquide contient moins de 20 % d'eau; au-delà de cette teneur, il y a gonflement de la pellicule et diminution de ses propriétés sélectives. Le danger d'un entraînement de vapeurs est d'autant plus grand que le liquide à déshydrater est plus soluble dans l'eau.

3. Les tensions de la paroi sont préjudiciables à ses qualités d'hémiperméabilité; on aura soin d'équilibrer les pressions s'exerçant sur ses deux faces.

Il est à remarquer que le rendement de ce procédé de déshydratation est d'autant meilleur que la substance est moins riche en eau. La résolution des mélanges azéotropiques en constitue une application particulièrement intéressante.

Par contre, des essais faits sur les substances volatiles hydratables les plus diverses, ont montré la possibilité d'applications multiples à l'échelle du laboratoire.

(*) Séance du 8 avril 1963.

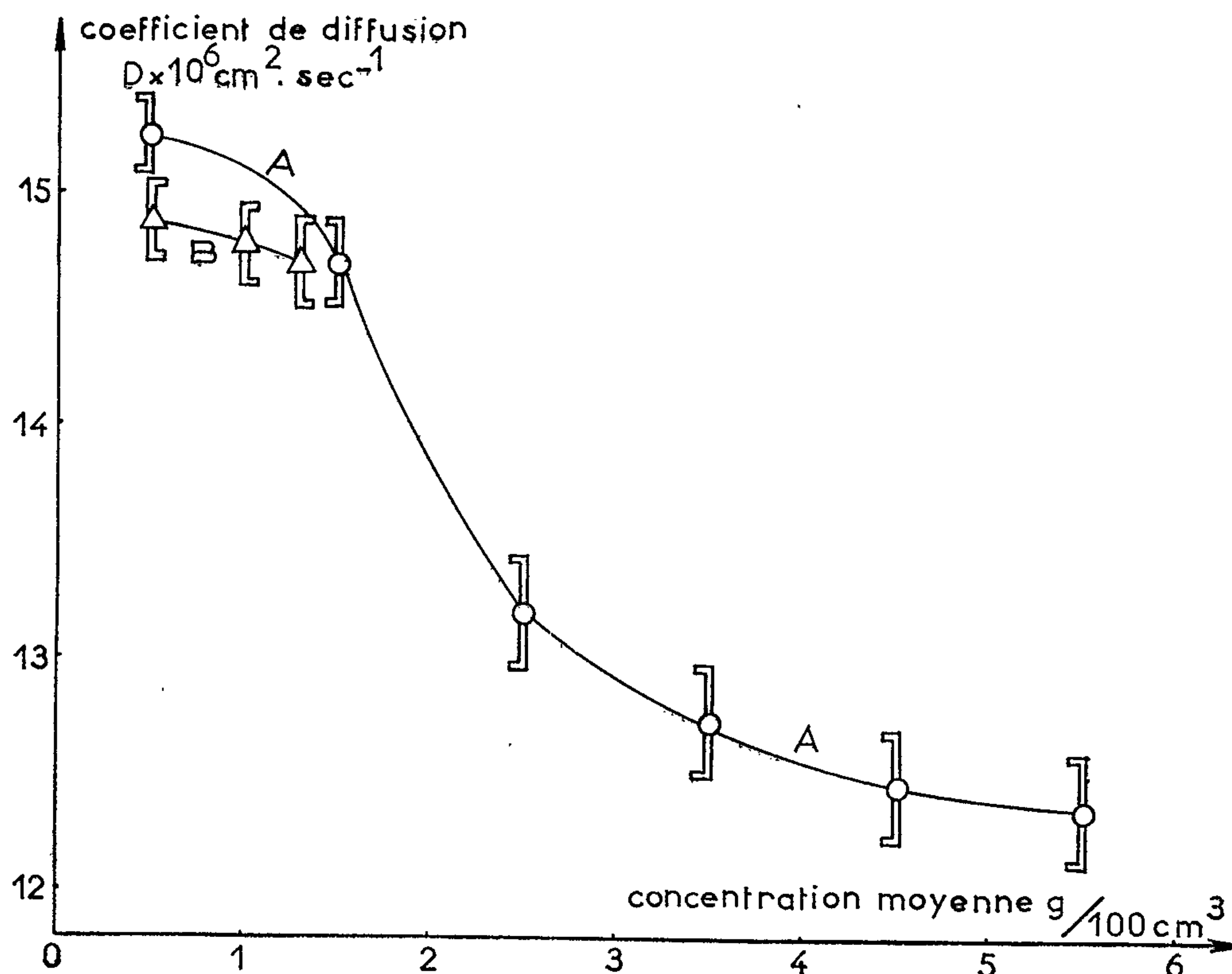
(1) Document retiré du Pli cacheté nº 12.156, déposé le 25 mars 1946, ouvert à la demande de l'auteur le 11 mars 1963.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

d'après des études aux rayons X comme dimension moléculaire dans le produit cristallisé ([15]). Les solutions d'isomère α dans le méthanol pur paraissent donc constituées de molécules élémentaires indépendantes.

D'autre part, on voit que, pour la solution de concentration inférieure à 1,5 %, la particule d'isomère γ est monomoléculaire. Son rayon moyen est $3,7_8$ Å, alors, que la valeur de 2,91 Å a été avancée d'après des études aux rayons X comme dimension moléculaire dans le produit cristallisé ([15]).

Dès la concentration 1,5 %, c'est-à-dire loin des limites de saturation (6,65 g/100 cm³) ([13]), les molécules d'isomère γ s'associent.




En outre, la courbe de variation de concentration n'est alors pas symétrique par rapport à la frontière comme on peut s'y attendre dans le cas de solutions polydispersées ([16]). Pour des concentrations supérieures à 4 %, l'individualité de l'isomère γ devient bimoléculaire. Les courbes de diffusion tendent alors à redevenir symétriques. Ce résultat est compatible avec le moment dipolaire particulièrement élevé de l'isomère γ. Les corrections de facteur de glissement deviennent moins nécessaires pour les molécules doubles.

Les échantillons d'isomère ont été préparés et purifiés par la Société Progil.

Des essais comparatifs ont été réalisés par L. Freund au moyen de l'appareil mis au point par M. Daune ([17]) sur un principe dû à

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Caractères cinétiques de la réaction du trifluorure de chlore avec le tétrafluorure d'uranium.* Note (*) de M. **Hoang Nguyen-Nghi**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la réaction de $ClF_3$ gazeux pur sur $UF_4$ solide. De 25 à 50°C, la loi cinétique est très approximativement $(1-C)^{1/3} = 1 - kt$, où C désigne le degré d'avancement de la réaction à l'instant $t$. Dans la limite de reproductibilité des mesures, il apparaît que la pression de $ClF_3$ n'exerce que peu d'influence sur la constante de vitesse $k$ et que l'énergie d'activation de la réaction est faible (environ $6,3 \pm 4,1$ kcal/mole).

La réaction de $ClF_3$ gazeux sur $UF_4$ solide, donnant lieu à la formation de l'hexafluorure $UF_6$, a déjà été étudiée selon des protocoles expérimentaux différents par V. Y. Labaton [1] et par W. Davis Jr et R. L. Jarry [2]. Ces auteurs réalisent la réaction sous courant gazeux, mais le premier travaille avec un mélange d'azote et de $ClF_3$ (la pression de $ClF_3$ variant de 39 à 74 torrs) et sur une faible quantité de $UF_4$ (de 65 à 85 mg), tandis que les deux derniers auteurs opèrent avec $ClF_3$ pur (de 10 à 500 torrs de pression) et sur une plus grande quantité de solide (environ 10 g). Étant donné l'importance pratique de cette réaction dans l'industrie de la séparation des isotopes de l'uranium, nous avons repris l'étude pour compléter les résultats déjà publiés.

Comme V. Y. Labaton (*loc. cit.*), nous suivons la cinétique de la réaction à l'aide d'une balance Mac Bain, mais nos expériences s'effectuent sous atmosphère statique de $ClF_3$ pur. L'appareillage utilisé ainsi que la nature de $UF_4$ mis en œuvre sont décrits par ailleurs [3]. D'abord purifié de l'acide fluorhydrique qu'il contient par passage sur des pastilles de NaF, le trifluorure de chlore est recueilli dans un réservoir métallique refroidi à —80°C et soumis à un pompage primaire pendant quelques minutes avant utilisation. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle que $ClF_3$ ainsi traité contient environ 1 % de HF et ClF. Les réactions sont effectuées à des températures comprises entre 25 et 50°C, sous des pressions de $ClF_3$ de 16 ou de 150 torrs. Dès l'introduction du gaz dans la balance Mac Bain, nous observons une perte de poids — traduisant ainsi la formation de $UF_6$ gazeux — et, en même temps, un brunissement de la poudre verte $UF_4$. Nous sommes donc en présence des réactions simultanées suivantes :

*a.* transformation de $UF_4$ sur la surface des grains solides en $UF_6$ gazeux;

*b.* fixation sur $UF_4$ restant d'une partie de $UF_6$ formé et/ou fluoruration par $ClF_3$ de $UF_4$ restant en composés solides qui sont ainsi soit des fluorures intermédiaires d'uranium, soit des chlorofluorures. Nous ne pouvons pas identifier ces produits aux rayons X car ils se décomposent instantanément au contact de l'air en donnant $UF_4$;

la température, n'exerce que peu d'influence sur cette constante de vitesse.

Les expériences ne sont pas très reproductibles, qu'elles soient entreprises sous atmosphère statique (notre travail) ou sous courant gazeux (travail de W. Davis Jr et R. L. Jarry, *loc. cit.*). Ceci pourrait être dû, au moins partiellement, à la complexité de cette réaction gaz-solides. Nous envisageons de reprendre ultérieurement cette étude avec un solide de départ de forme géométrique mieux définie.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) V. Y. LABATON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1959, p. 86-93.

(2) W. DAVIS Jr. et R. L. JARRY, *Rapport U. S. A. E. C.*, n° K-849, Oak Ridge, 1953.

(3) NGUYEN-HOANG-NGHI, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1961 et *Rapport C. E. A.*, n° 1976, C. E. N., Saclay, octobre 1961.

(*Service Études de Séparation des Isotopes de l'Uranium, Département de Physicochimie, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

de contact est directement comparable à une température donnée, 300°C par exemple, bien qu'il s'agisse de solides microporeux et que les phénomènes de diffusion soient susceptibles d'influer sur la valeur calculée de l'énergie apparente d'activation. Pour faciliter la comparaison des propriétés catalytiques des différents échantillons, nous avons rapporté toutes les activités (ramenées, soit au gramme, soit au mètre carré de surface) à celle du témoin prise égale à l'unité. De même, l'importance relative des réactions de déshydratation et de déshydrogénation a été évaluée par la valeur du rapport des facteurs de fréquence de ces deux réactions, la valeur de ce rapport pour le témoin étant toujours prise pour unité. Enfin, le rapport $CO_2/CO$ permet de suivre l'évolution de la sélectivité des catalyseurs. Les résultats de nos mesures sont résumés dans le tableau. Nous pouvons

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Irradiation par neutrons (n/cm²) | | – | – | – | – | $10^{18}$ |
| Irradiation par γ (Mr) | | – | 14,3 | 100 | 375 | – |
| Surface spécifique (m²/g) | | 173 | 129,5 | 131 | 139 | 125 |
| Activité totale | par gramme | 1 | 1,08 | 1,18 | 1,34 | 1,41 |
| | par mètre carré | 1 | 1,44 | 1,36 | 1,67 | 1,91 |
| Activité spécifique par gramme | déshydratation | 1 | 1,10 | 1,10 | 1,41 | 1,41 |
| | déshydrogénation | 1 | 1 | 1,38 | 0,81 | 1,38 |
| Activité spécifique par mètre carré | déshydratation | 1 | 1,47 | 1,45 | 1,75 | 1,95 |
| | déshydrogénation | 1 | 1,34 | 1,82 | 1,01 | 1,91 |
| $\frac{CO_2}{CO}$ (%) | | 13,5 | 12,3 | 16,2 | 7,7 | 13,2 |

en déduire les remarques suivantes :

1° Les surfaces spécifiques des catalyseurs obtenus par calcination de l'hydrargillite irradiée sont toujours plus faibles que celles des échantillons témoins.

2° L'exposition de l'hydrargillite aux neutrons permet d'obtenir un catalyseur à peu près deux fois plus actif que le témoin. Dans le cas des irradiations γ, l'activité catalytique paraît augmenter avec la dose de rayonnement reçue, mais l'effet reste toujours inférieur à celui dû aux neutrons.

3° La sélectivité catalytique évolue assez nettement quand les rayons γ sont utilisés. Une dose de 100 Mr exalte l'activité déshydrogénante, tandis qu'une dose plus forte ou plus faible provoque une augmentation relative de l'activité déshydratante. Dans le cas de l'irradiation par les neutrons, la sélectivité n'est pas modifiée, bien que l'activité totale soit plus fortement accrue.

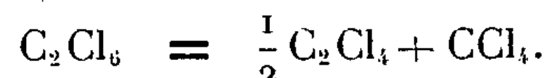
Il n'est pas sans intérêt de signaler que la surface de l'hydrargillite irradiée varie au cours du temps. Cela peut avoir une certaine importance sur l'activité de l'alumine obtenue par déshydratation. Des expériences sont en cours pour préciser ce point.

*En conclusion*, nous espérons avoir démontré l'importance de l'étude en catalyse des effets de l'irradiation des ascendants solides des catalyseurs. Les résultats d'une telle étude doivent être confrontés à ceux fournis par

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude analytique et thermodynamique de la pyrolyse de l'hexachloroéthane en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean Puyo, Daniel Balesdent, Michel Niclause** et **Marjan Dzierzynski**, présentée par M. Georges Champetier.

*Introduction.* — En 1950, Dainton et Ivin ([1]) publiaient les résultats d'une brève étude préliminaire, par la méthode statique, de la pyrolyse de l'hexachloroéthane ($C_2Cl_6$) vers 350-400°C. Les produits de réaction étaient séparés par distillation fractionnée sous vide et les produits liquides étaient analysés par réfractométrie.

Vers 400°C et après un chauffage prolongé, la pression est multipliée sensiblement par 1,5 et les produits de réaction sont essentiellement $C_2Cl_4$ et $CCl_4$, ce qui suggère qu'on observe alors la réaction globale



$$C_2Cl_6 = \frac{1}{2} C_2Cl_4 + CCl_4.$$

Vers 350°C ou après un chauffage bref, les produits de réaction contiennent en plus du chlore et de l'hexachloroéthane qui n'a pas réagi; les auteurs suggèrent alors que, dans une première phase, on obtient la réaction équilibrée



$$C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + Cl_2$$

suivie de la réaction lente et pratiquement totale



$$Cl_2 + C_2Cl_6 = 2\,CCl_4$$

bien que l'absence de $CCl_4$ dans les produits primaires n'ait pas été établie avec certitude.

Une telle étude est restée délicate pendant longtemps à cause des difficultés de dosage de mélanges $C_2Cl_6$, $C_2Cl_4$, $Cl_2$, $CCl_4$.

La technique moderne d'analyse par *chromatographie en phase gazeuse* nous a permis de reprendre et compléter l'étude expérimentale de la pyrolyse de l'hexachloroéthane.

Nous avons opéré en statique (en tubes scellés) entre 400 et 500°C avec des durées de réaction de 0,5 à 90 h, ainsi qu'en dynamique entre 500 et 900°C avec des temps de contact de 4 à 40 s.

*Résultats expérimentaux. Leur interprétation.* — 1° Vers 400-500°C, la décomposition thermique de $C_2Cl_6$ s'effectue essentiellement, dans une première phase, selon l'équation stœchiométrique équilibrée



$$\text{(I)} \qquad C_2Cl_6 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + Cl_2.$$

Mais cette réaction est accompagnée de la formation de petites quantités de $CCl_4$ et, lorsque l'équilibre (I) est pratiquement atteint, le système continue, en réalité, à évoluer lentement, $C_2Cl_6$ étant finalement converti, quasi entièrement, en le mélange $1/2\ C_2Cl_4 + CCl_4$.

On est donc amené à conclure que, vers 400-500°C, la pyrolyse de $C_2Cl_6$ selon l'équation stœchiométrique *équilibrée* (I) est tout d'abord beaucoup

des produits permet de déterminer la constante $K_I$ de cet équilibre. A 503°C, on trouve

$$K_I = 0,8 \pm 0,1 \text{ atm}.$$

Compte tenu des valeurs des chaleurs spécifiques ([2]), on a la relation suivante entre la chaleur de réaction standard (à 25°C) $Q_I^0$, la variation d'entropie standard (à 25°C) $\Delta S_I^0$ et la constante d'équilibre $K_I$ à 503°C (776°K) de la réaction (I) :

$$Q_I^0 = -776.\Delta S_I^0 + 4,57.776.\log K_I + 490 \text{ cal}.$$

Connaissant les entropies standards (à 25°C) des substances [([2]), ([3]), ([4])], on calcule

$$\Delta S_I^0 = 41 \pm 1 \text{ cal/degré},$$

d'où

$$Q_I^0 = -31,7 \pm 1 \text{ kcal}.$$

La chaleur de formation standard (à 25°C) de $C_2Cl_6$ gazeux étant connue (+ 34,7 ± 1 kcal/mole) [([3]), ([5])], on en déduit la valeur suivante pour la chaleur de formation standard (à 25°C) de $C_2Cl_4$ gazeux :

$$Q^0_{f\,C_2Cl_4(gaz)} = +3 \pm 2 \text{ kcal/mole}.$$

Celle-ci serait donc légèrement *positive*, en accord avec la valeur (+ 3,5 kcal/mole) que nous avons calculée à partir de la chaleur de combustion (en présence d'eau) de $C_2Cl_4$ mesurée par Smith et coll. ([5]) et contrairement aux valeurs négatives (— 6 et — 6,4 kcal/mole) indiquées par des tables de constantes [([2]), ([3])].

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) F. S. DAINTON et K. J. IVIN, *Trans. Far. Soc.*, 46, 1950, p. 295.

([2]) K. A. KOBE et coll., *Petroleum Refiner*, 30, n° 11, 1951, p. 151; 36, n° 10, 1957, p. 155; 37, n° 7, 1958, p. 125.

([3]) NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, *Tables of Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, 1952, Circular n° 500.

([4]) R. THERMET, *Chimie et Industrie*, 78, n° 4, 1957, p. 351.

([5]) L. SMITH et coll., *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 65.

(*E.N.S.I.C.* et *Faculté des Sciences*, 1, *rue Grandville, Nancy.*)

L'analyse des solutions, des restes ou des différents composés que nous avons eu à préparer ou à manipuler a été conduite comme suit :

— Dosage de la chaux : par une quantité connue d'acide éthylène-diamine-tétraacétique en excès. L'excès est dosé au moyen d'une solution titrée de nickel, en présence de murexide. Dans certains cas, et notamment pour les solutions à faible teneur, il nous a fallu séparer d'abord l'ion calcium en le fixant sur un échangeur cationique, puis l'éluer pour le doser.

— Dosage de l'acide borique : un poids connu de solide ou de solution est traité par un excès de chlorure de calcium aqueux à l'ébullition. On neutralise ensuite par la soude jusqu'au virage du rouge de méthyle. Puis, après addition de mannitol, jusqu'au virage de la phénolphtaléine.

— Dosage de l'acide fluorhydrique : le précipité de fluorure de calcium formé dans l'opération précédente est recueilli sur un filtre à grain très fin, puis pesé après incinération.

Les compositions sont données en CaO, HF et $B_2O_3$ %. Il en résulte, pour certains solides (par exemple $CaF_2$), des teneurs en eau négatives.

Les résultats obtenus sont représentés schématiquement par le diagramme de la figure 1, où les lignes doubles sont projetées sur les deux plans de coordonnées CaO-HF et CaO-$B_2O_3$.

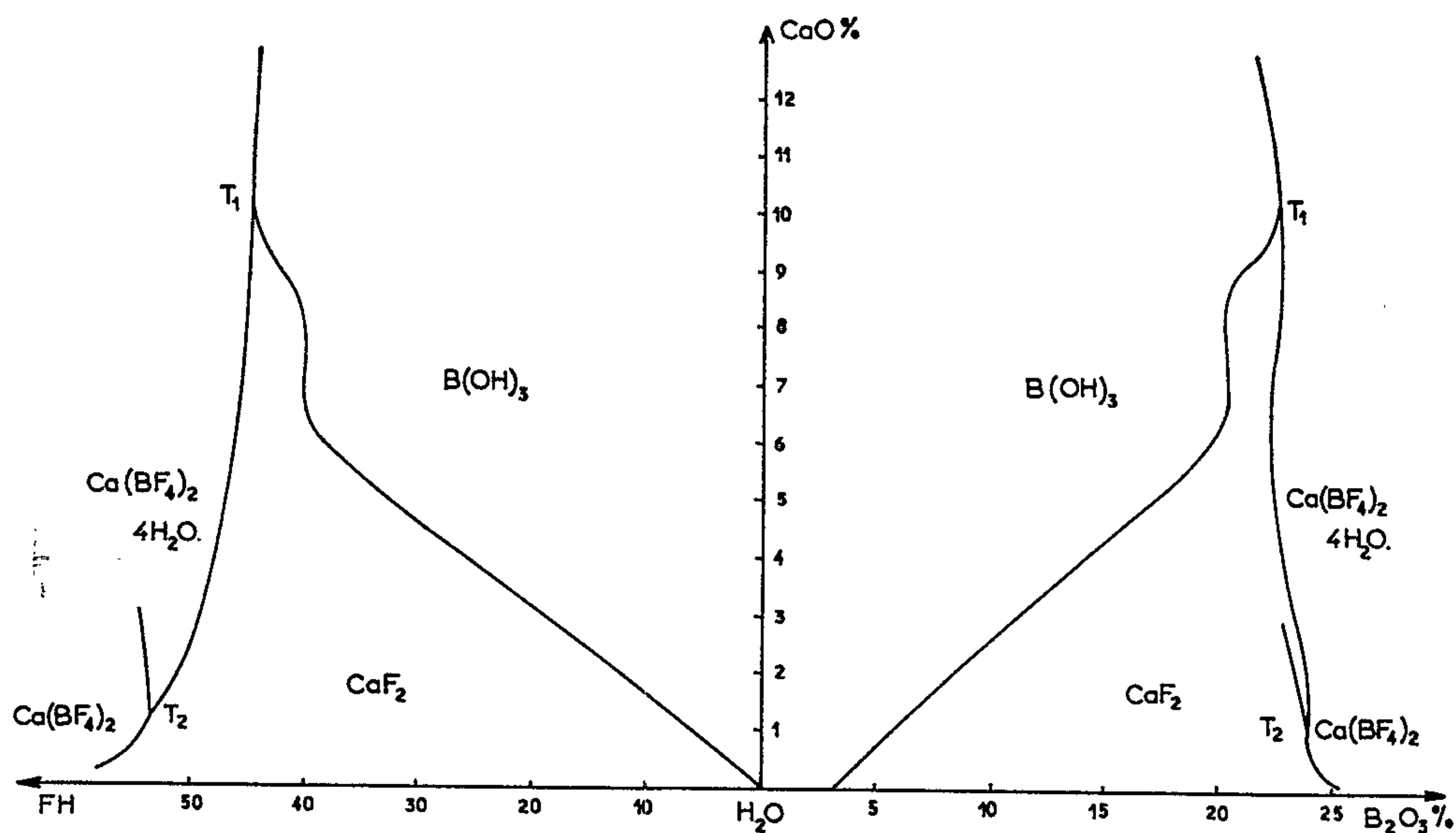



Fig. 1. — Isotherme à 25°C du système quaternaire.

Nous n'avons pas encore pu déterminer avec précision la position du point triple $T_2$. Les deux fluoborates sont à solubilité non congruente. Leur composition exacte a été contrôlée par la méthode des restes. Les droites solution-reste concourent bien, sur les deux plans de projection, aux points représentatifs des deux compositions Ca $(BF_4)_2$ et Ca $(BF_4)_2$, $4H_2O$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de l'oxychlorure de gallium, nouveau type du genre* MOX. Note (*) de M. **Antoine Hardy** et Mme **Anne-Marie Hardy**, présentée par M. Paul Pascal.

GaOCl appartient au groupe d'espace $C_{2v}^5$ avec $a = 5{,}653$; $b = 8{,}328$ et $c = 5{,}081$ Å. La maille orthorhombique possède quatre motifs élémentaires. Le réseau est feuilleté. Chaque feuillet est composé de deux couches mixtes d'oxygène et de gallium entourées par deux couches de chlore. L'atome de gallium se trouve au centre d'un tétraèdre déformé constitué par trois oxygène et un chlore.

Deux types de structure sont actuellement connus pour les oxyhalogénures de formule MOX : le type BiOCl étudié par Bannister [1] et le type FeOCl déterminé par Goldsztaub [2]. Les mailles, respectivement quadratique et orthorhombique, contiennent deux motifs MOX.

Dans un travail récent, nous avons signalé la préparation d'un oxychlorure de gallium cristallisant dans le même système orthorhombique que les oxyhalogénures d'aluminium obtenus par Rouxel [[3], [4]]. Ces composés ne sont isotypes ni de BiOCl, ni de FeOCl.

L'étude du spectre de poudre a donné pour GaOCl les paramètres

$$a = 5{,}653 \pm 0{,}006 \text{ Å},$$
$$b = 8{,}328 \pm 0{,}004 \text{ Å},$$
$$c = 5{,}081 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

La densité, mesurée après pastillage sous pression ($d = 3{,}32$), est très voisine de la densité calculée pour quatre motifs par maille ($d_x = 3{,}37$). Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de qualité satisfaisante, GaOCl se présentant en lamelles excessivement fragiles et déformables.

Les raies d'indices de Miller $h0l$ et $0kl$ n'existent respectivement que si $h = 2n$ et $l = 2n$. Le groupe d'espace est donc $C_{2v}^5$, P *ca* $2_1$.

Les atomes occupent obligatoirement une position générale ($a$) à quatre équivalents. Pour déterminer leur place, nous avons conjugué une étude géométrique à une étude comparative des intensités observées et des intensités calculées pour les raies possibles (*fig.* 1).

Le meilleur accord est obtenu avec les coordonnées réduites suivantes :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ga, | 4, | ($a$) : | $x = 0{,}094$, | $y = 0{,}093$, | $z = 0{,}000$; |
| O, | 4, | ($a$) : | $x = 0{,}087$, | $y = 0{,}085$, | $z = 0{,}376$; |
| Cl, | 4, | ($a$) : | $x = 0{,}995$, | $y = 0{,}655$, | $z = 0{,}395$. |

La figure 2 représente deux mailles superposées selon l'axe $b$. Les atomes sont répartis en deux types de couches, composées soit d'atomes de gallium et d'oxygène, soit d'atomes de chlore, respectant la répartition moléculaire. Ces couches alternent deux par deux suivant l'axe $b$.

La coordinence 4 du gallium se traduit par une polarisation des liaisons Ga—O et surtout Ga—Cl. Les distances interatomiques trouvées sont, en effet, inférieures aux sommes correspondantes des rayons ioniques :

$$r_{Ga^{3+}} + r_{O^{2-}} = 1,94 \text{ Å}, \qquad r_{Ga^{3+}} + r_{Cl^{-}} = 2,43 \text{ Å}.$$

BiOCl, FeOCl et GaOCl cristallisent tous trois selon un réseau à couches comportant soit les halogènes soit le métal et l'oxygène, mais l'entourage de l'atome métallique est différent. Le bismuth ($r_{Bi^{3+}} = 0,96$ Å), a quatre voisins oxygène dans le même plan et deux chlore de part et d'autre. Pour le fer ($r_{Fe^{3+}} = 0,64$ Å), les oxygène ne peuvent plus être dans le même plan; l'octaèdre entourant le métal a donc deux sommets contigus occupés par deux chlore. Le gallium, plus petit ($r_{Ga^{3+}} = 0,62$ Å), est au centre d'un tétraèdre composé de trois oxygène et un chlore.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) F. A. BANNISTER, *Minéralog. Mag.*, 24, 1935, p. 49.
(2) S. GOLDSZTAUB, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 58, 1935, p. 49.
(3) P. HAGENMULLER et A.-M. HARDY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1784.
(4) J. ROUXEL, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 49.

*(Service de Chimie minérale,
Faculté des Sciences, Bordeaux.)*

La pulvérisation des mêmes cristaux donne un produit d'un blanc neigeux. Sous l'action de la chaleur, la teinte jaune des cristaux s'accentue notablement pour aboutir à un ton ambré à la température de fusion. Au-delà de ce point la couleur tend vers le rouge marron qui est celle du liquide à son point d'ébullition ainsi que celle des vapeurs émises à la même température.

Nous avons mesuré le point de fusion instantanée du produit dans un tube capillaire et en atmosphère de gaz inerte. La valeur moyenne obtenue dans nos mesures est de 223,5 ± 0,5°C, valeur qui est en bon accord avec celles données par divers auteurs, allant de 223 à 225°C [(3), (11)].

La solubilité du tétrachlorure de tellure dans les solvants organiques a fait l'objet de nombreuses recherches. Gutman (8) mentionne la solubilité de ce composé dans le tétrachlorure de carbone, solubilité que Simons (3) considérait comme négligeable; ce dernier propose le benzène comme solvant. D'après Mylius (12), le tétrachlorure de tellure est soluble dans les solutions chlorhydriques d'éther. A ce sujet nous avons observé que l'éther contenant des traces d'humidité est aussi bon solvant, certainement du fait de la réaction (1).

Nos recherches nous ont amené à constater la très grande solubilité du tétrachlorure de tellure dans le méthanol anhydre. Ce fait est certainement lié à l'existence d'un moment dipolaire élevé (2,54 debyes) de ce composé, déterminé par Smyth et coll. (13).

*En conclusion*, la méthode de préparation proposée ci-dessus est intéressante pour les raisons suivantes :

— le réactif utilisé, le tétrachlorure de carbone, est d'un maniement très commode;

— l'utilisation du bioxyde de tellure comme produit de départ permet d'obtenir un produit de grande pureté. En effet, l'oxyde $TeO_2$ est le composé de tellure qui permet une parfaite élimination des impuretés les plus gênantes du tellure, à savoir le soufre et le sélénium.

Nous avons également constaté que le méthanol anhydre est un solvant puissant du composé $TeCl_4$. Une étude détaillée à ce sujet est en cours.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) ROSE, *Pogg. Ann.*, 21, 1831, p. 443.
(2) BERZELIUS, *Ann. Chim. Phys.*, (2), 58, 1835, p. 225.
(3) SIMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3488.
(4) HONIGSCHMID et BAUDREXLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 223, 1935, p. 93.
(5) MEYER et AULICH, *Z. angew. Chem.*, 44, 1931, p. 21.
(6) LENHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 29; 30, 1908, p. 737; 24, 1902, p. 188.
(7) DANNEEL et SCHLOTTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 225.
(8) GUTMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 169.
(9) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 111.
(10) LOTHAR MEYER, *Ber. d. Deut. chem. Ges.*, 20, 1887, p. 681.
(11) DAMIENS, *Thèse Sciences*, Paris, 1922.
(12) MYLIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 70, 1911, p. 203.
(13) SMYTH et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1267.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

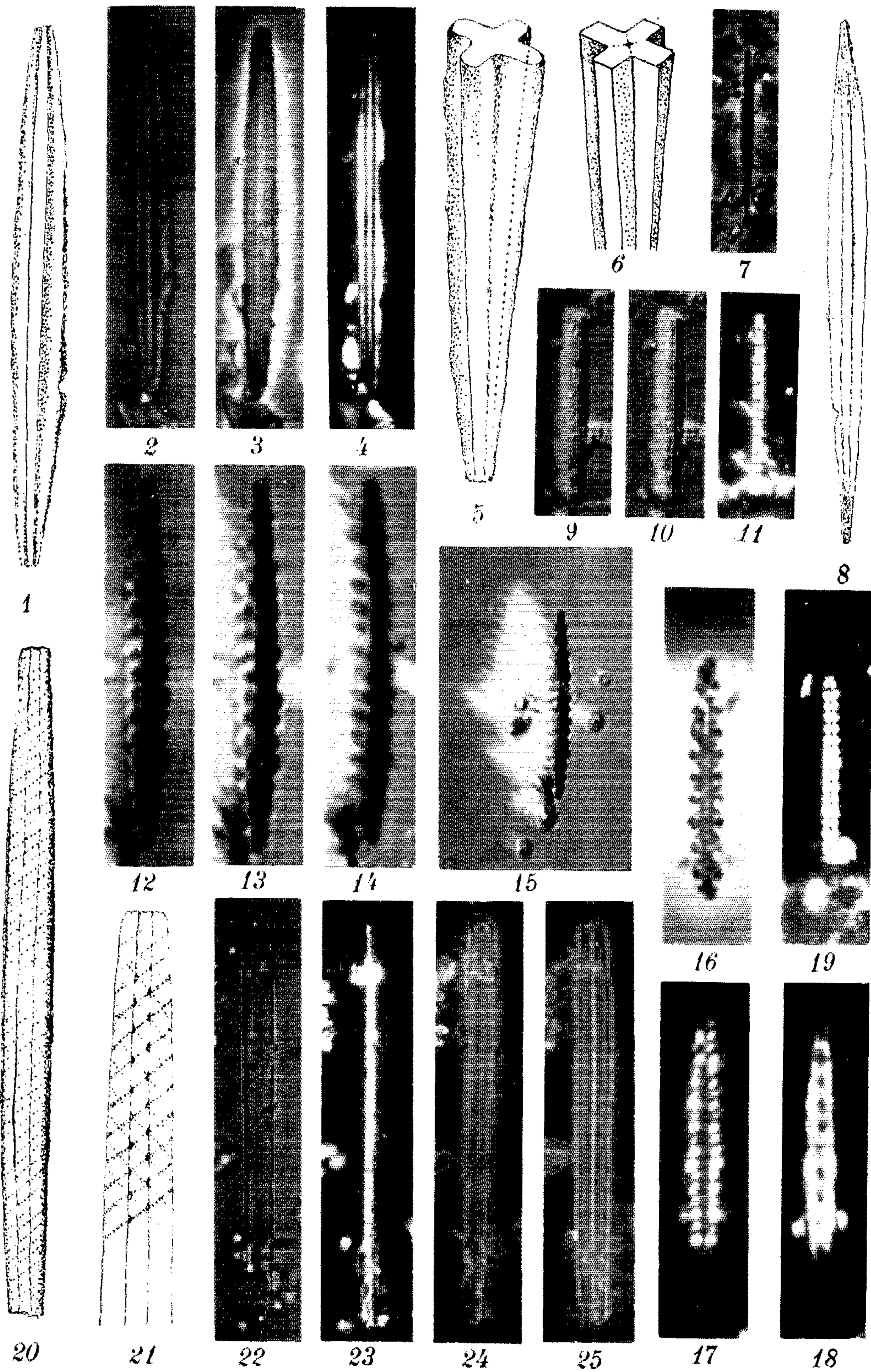
3. Hexane-éther-alcool (88 : 10 : 2);
4. Hexane-éther-alcool (96 : 2 : 2);
5. Hexane-benzène-éther (48 : 48 : 4).

La séparation est excellente, en particulier avec les solvants 3 et 5 et l'identification des cétones est très rapide. Nous avons utilisé la méthode pour déterminer la structure *iso* ou *anteiso* de plusieurs acides ramifiés isolés par chromatographie gaz-liquide des lipides de *Nocardia asteroïdes*.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) W. Sonneveld, P. Haverkamp Begemann, G. J. Van Beers, R. Keuning et J. C. M. Schogt, *J. Lipid Res.*, 3, 1962, p. 351.
(2) E. Demole dans *Chromatographie en Chimie organique et biologique* sous la direction de E. Lederer, Masson, Paris, 1959, p. 430.
(3) P. J. G. Kramer et H. Van Duin, *Rec. Trav. Chim.*, 73, 1954, p. 63.
(4) D. F. Meigh, *Nature*, 170, 1952, p. 579.
(5) H. P. Burchfield et E. E. Storrs, *Biochemical Applications of Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, p. 295.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Catholique des Sciences, 25, rue du Plat, Lyon.*)


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

Les minuscules bâtonnets calcaires rassemblés dans cette famille n'ont pas de représentants connus dans le monde vivant : cela ne veut pas dire qu'ils n'existent plus dans le nannoplancton des océans, mais seulement que nous ne les connaissons pas. Certains genres actuels de Coccolithophoridés (*Rhabdosphæra*, *Syracosphæra*) possèdent bien des coccolithes munis d'un bâtonnet central (hampe des rhabdolithes), généralement assez court et de structure simple. Même brisés et détachés de leur embase, ces bâtonnets récents sont bien différents des Microrhabdulidés.

Une difficulté surgit toutefois en ce qui concerne leurs homologues fossiles. J'ai montré dès 1953 (3) qu'il existait des rhabdolithes fossiles à longue hampe de structure complexe, hélicoïdale, et j'en ai trouvé de fort divers que je n'ai pas tous décrits. Leurs hampes brisées, isolées, sont abondantes dans certaines craies et l'on pouvait penser que tous les nannofossiles en forme de bâtonnets calcaires n'étaient que des fragments de rhabdolithes *sensu lato*. En fait, de longues recherches m'ont convaincu que des bâtonnets de types variés représentent des nannofossiles complets, que leur morphologie et leur microstructure ne conduisent pas à classer *a priori* parmi les Coccolithophoridés. Je crois que, pour ces nannofossiles d'aspect général simple, la structure telle qu'elle apparaît en lumière polarisée, en rapport avec la disposition des cristallites de calcite, revêt une signification majeure : je la prends pour base de la classification.

Le genre *Microrhabdulus* Deflandre, 1959 (4) m'apparaît aujourd'hui d'acception trop large. Sa diagnose compréhensive permettait d'y classer des formes comme *M. decoratus* Defl. et *M. helicoideus* Defl. dont la microstructure est très différente. L'étude plus approfondie des espèces décrites en 1959 et celle de plusieurs types inédits, m'incite à présenter un nouveau classement, conforme aux progrès réalisés. Je tiens cependant à souligner que cette étude est faite à la limite des possibilités du microscope optique, en lumière polarisée et en contraste de phase : l'étape suivante relève du microscope électronique. Du point de vue de la systématique, les espèces décrites sur des holotypes qui sont conservés, comme c'est le cas ici, reposent sur des bases objectives conformes aux Règles. Mais les précisions que peut apporter le microscope électronique sont telles que je regrette vivement de n'être pas en mesure de les fournir présentement moi-même.

Je donnerai maintenant un tableau de la famille des Microrhabdulidés, dont les représentants ne me sont connus qu'à partir du Crétacé inférieur. Je n'en ai pas trouvé au Jurassique et ceux que j'ai rencontrés dans le Tertiaire me paraissent tous remaniés. Je note cependant que P. Bouché (5) a décrit une espèce sûrement lutétienne.

*Microrhabdulidæ* fam. nov.-Nannofossiles calcaires en forme de bâtonnets, de microstructure variée. Genre type : *Microrhabdulus* Deflandre, 1959.

OCÉANOGRAPHIE. — *Pollution par les hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène de la région occidentale de l'Océan Glacial Arctique.* Note (*) de MM. **Lucien Mallet**, **L. V. Perdriau** et **J. Perdriau**, présentée par M. Jacques Bourcart.

A la suite d'une exploration de la région des pêches de l'Océan Glacial Arctique, les auteurs ont relevé dans les sédiments et surtout dans le milieu biologique la présence d'hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène. L'existence de cette substance fait présumer une pollution générale de l'hémisphère nord.

Dans une Note précédente nous avons montré l'extension des pollutions terrestres par les hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène, ces pollutions intéressant non seulement la région de Paris et la Bretagne, mais étant également signalées au Nord de l'Europe au voisinage du Cap Nord.

Dans le présent travail, nous avons recherché la présence de ces hydrocarbures dans les sédiments des sables vaseux et les échantillons biologiques des lieux de pêche du Nord de l'Océan Arctique, du détroit de Davis et de la côte Ouest du Groenland.

1. D'une façon générale, la côte Ouest du Groenland est peu fréquentée. Seule la flotte des chalutiers et quelques transports naviguent dans cette région. La surface de la mer est très propre et l'on ne remarque aucune trace de mazout aussi bien à la surface de l'eau que sur les bords du rivage. Le pack dense interdit pratiquement toute navigation de novembre à mars et la plupart des ports sont bloqués par la glace en hiver.

Dans ces régions, la température de l'eau de mer varie entre — 5 et + 5°C et l'atmosphère est sèche en toutes saisons.

La flore sous-marine est assez pauvre, le fond est de gravier et de sable à gros grains avec débris de coquillages. Peu de vase, quelques algues en bancs épars.

La faune marine est du genre gadidé avec présence de plancton.

2. Situation des ports.

*Holsteingborg :* Port situé sur la rive droite de l'Amerloq Fjord, 900 habitants, fréquenté par des caboteurs et des pêcheurs; quelques chalutiers y font escale.

*Faeringehavn :* Port fréquenté d'avril à novembre, le fjord étant gelé en hiver. Port d'approvisionnement pour les chalutiers pêchant au Groenland.

*Godthaab :* Capitale du Groenland avec 3 000 habitants. Aucune usine. Seuls deux petits tanks dans l'Ouest du port, constituent une réserve de gas-oil et de mazout. L'importance maritime est limitée à une escale de cargo une fois par mois l'été et aux escales de petits chalutiers groenlandais. Piste pour hydravions. Le plan d'eau est très propre.

Conclusion. — Les pollutions semblent, en moyenne, du même ordre que celles des zones côtières Atlantique et Manche françaises en dehors des estuaires. Ceci laisse supposer une pollution très généralisée de l'ensemble des mers en tout point où se trouve une activité humaine, ou tout au moins un voisinage relativement proche, la pollution pouvant également avoir cependant, pour le plancton, une origine aérienne due à des précipitations des hydrocarbures par les pluies, les orages et la neige.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(*Marine Nationale*
et *Laboratoire Municipal de la Préfecture de Police de Paris.*)

augmentation de volume des nucléoles des C. T. N. est notée avec, comme conséquence, une teneur globale accrue en protéines —SH—.

Le *synizesis* est analogue au stade précédent en ce qui concerne la topographie générale et la concentration en —SH et en —SS— protéiques, sauf au niveau des filaments chromosomiques des C. M. P., tassés à un pôle du noyau, où l'on note une forte teneur en —SH et une nette diminution relative en —SS—.

Ensuite, nulle variation notable n'est observée jusqu'à la *diacinèse*, stade à la fin duquel la membrane nucléaire des C. M. P. disparaît, alors que la boucle ou les chaînes qui se sont formées par accollement bout à bout des chromosomes, subissent la troisième contraction : à ce moment, l'enrichissement très net du méiocyte (partie non chromosomique) en —SH et en —SS— protéiques se fait essentiellement au niveau des fibres fusoriales prémétaphasiques en cours de formation et d'agencement et l'on assiste simultanément à un enrichissement plasmique en —SH et surtout en —SS— du périplasmodium néoformé qui résulte de l'évolution des C. T. N.; les nucléoles des méiocytes ont disparu, ceux des noyaux du périplasmodium sont relativement gros (3-4 μ) et ont une forte teneur en protéines —SH, sauf dans leur vacuole centrale quand elle est présente. A la diacinèse, les chromosomes des C. M. P. se montrent relativement peu riches en protéines —SH et, à la prémétaphase, ils sont difficilement visibles, entourés qu'ils sont d'un fuseau en formation et d'un cytoplasme dont la concentration en —SH protéiques est au moins équivalente à la leur; le prétraitement de Teiger rend, par contre, les chromosomes intensément colorés et ils ressortent avec netteté au centre du méiocyte lui-même bien coloré; autrement dit, par rapport au synizesis, la teneur en —SS— protéiques des chromosomes s'est sensiblement accrue, celle en —SH protéiques a diminué de façon concomitante : il semble donc que la formation de la spirale majeure, chez le *Rhoeo discolor*, est liée à l'oxydation d'un certain nombre de —SH protéiques chromosomiques en —SS—. Cette réaction d'oxydation pourrait d'ailleurs intervenir directement dans le mécanisme de spiralisation qui conduit à l'extrême raccourcissement des chromosomes de la diacinèse, par contraction de certaines molécules protéiques soufrées qui entrent dans la structure des chromosomes.

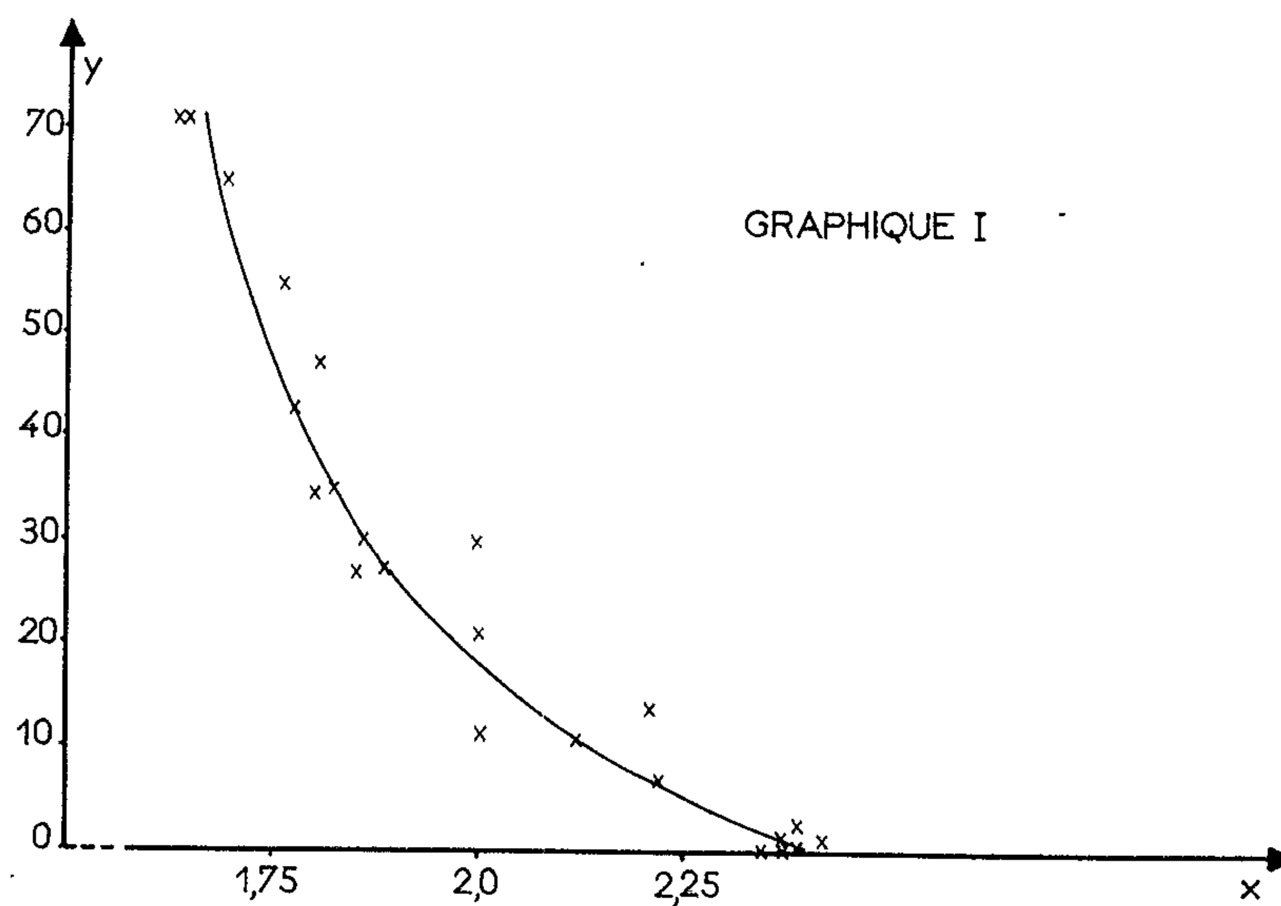
(*) Séance du 8 avril 1963.

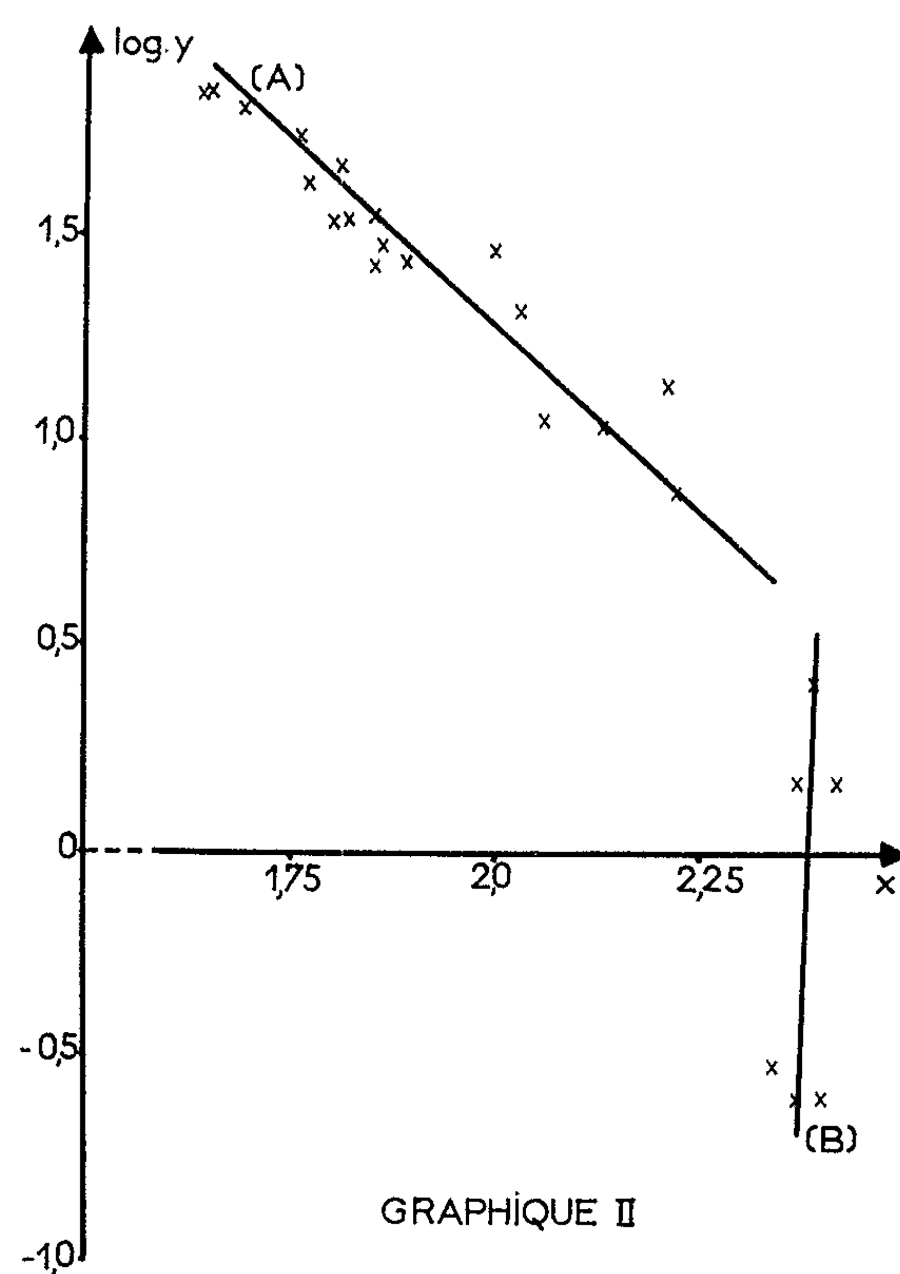
(1) R. J. Barrnett et A. M. Seligman, *Science*, 116, nº 3013, 1952, p. 323-327.

(2) D. G. Teiger, A. Farah et H. S. di Stefano, *J. Histochem. Cytochem.*, U. S. A., 5, nº 4, 1957, p. 403-407.

(*Laboratoire de Cytologie de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse.*)

cent de la matière sèche ($x$) et l'indice Nottin ($y$) a été effectué selon le coefficient classique de Bravais-Pearson, appliqué ici à 24 couples de résultats expérimentaux. Il en résulte le coefficient suivant : $r_{xy} = -0{,}9364$,




indice d'une corrélation extrêmement étroite. Une représentation graphique illustre bien ce fait et indique, en outre, que la régression est curviligne (graphique I).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des glucides et plus spécialement des composés à mannose au cours de la maturation des graines d'*Endymion non-scriptus *L.* Note (*) de Mme **Renée Goldberg**, présentée par M. Raoul Combes.

Les graines mûres d'*Endymion non-scriptus* L. sont riches en glucides complexes libérant par hydrolyse acide du glucose et du mannose. Ces substances s'accumulent progressivement au cours de la maturation des semences; à aucun stade nous n'avons pu déceler la présence de mannose à l'état libre.

A ce jour, le mannose n'a été observé qu'exceptionnellement à l'état libre dans les plantes supérieures. Cependant des produits de condensation de cet hexose ont été isolés du bois des Phanérogames arborescentes [(4), (8)] et de certains organes de réserve : bulbes, tubercules, graines [(5), (10)], plus particulièrement chez les Monocotylédones. Le groupe des Liliales, à lui seul, nous offre plusieurs exemples de plantes possédant des polyosides à mannose [(2), (9)]; parfois d'ailleurs, ces glucides condensés comprennent dans leurs molécules complexes des molécules de glucose (glucomannanes) ou même de galactose (galactomannanes) (1).

Dans le cadre d'un travail consacré à l'étude biochimique et physiologique des mannanes des graines, nous avons été amenée à suivre l'évolution de ces composés au cours de la maturation des semences d'une Liliacée bulbeuse l'*Endymion non-scriptus* L. A cet effet, dès la fin du printemps, nous avons prélevé des semences de Jacinthe des bois à l'intérieur de leurs fruits; les prélèvements se sont étalés sur une durée d'environ deux mois, la dernière récolte nous fournissant des graines mûres. Nous avons extrait de ces semences, préalablement fixées dans l'alcool à 95° G. L., les glucides solubles dans l'alcool en épuisant le matériel par quatre traitements successifs (trois à l'alcool à 80° et un à 60°). Après concentration des alcoolatures, la solution, reprise par l'eau, a été déféquée ($ZnSO_4$ à 5 % et baryte à saturation) et passée sur résines échangeuses d'ions (résine cationique : Dowex 50 et résine anionique : Amberlite I. R. 45). Les glucides ont alors été étudiés qualitativement par chromatographie sur papier et quantitativement par dosage des sucres réducteurs, avant et après hydrolyse acide, selon la méthode de Nelson-Somogyi (7). La matière insoluble dans les alcools d'extraction contient des polyosides à mannose. Cet ensemble est débarrasé des composés pectiques et de certaines protéines par deux traitements successifs à l'eau bouillante. L'insoluble restant comprend essentiellement de la cellulose et des substances habituellement classées dans le groupe des hémicelluloses. Nous avons tenté d'en extraire les mannanes par épuisement par la potasse à des concentrations croissantes (7, 15 et 30 %) [(4), (6)]. Ces opérations, de longue durée exigeaient une importante quantité de graines au départ et ne permettaient pas d'obtenir

et du raffinose; enfin, un quatrième holoside dont le $R_f$ est voisin de celui du lactose dans le solvant utilisé. Au cours de cette étude, le mannose libre n'a jamais pu être décelé. Le pourcentage en sucres réducteurs par rapport à la matière sèche, assez élevé dès le premier stade, augmente puis

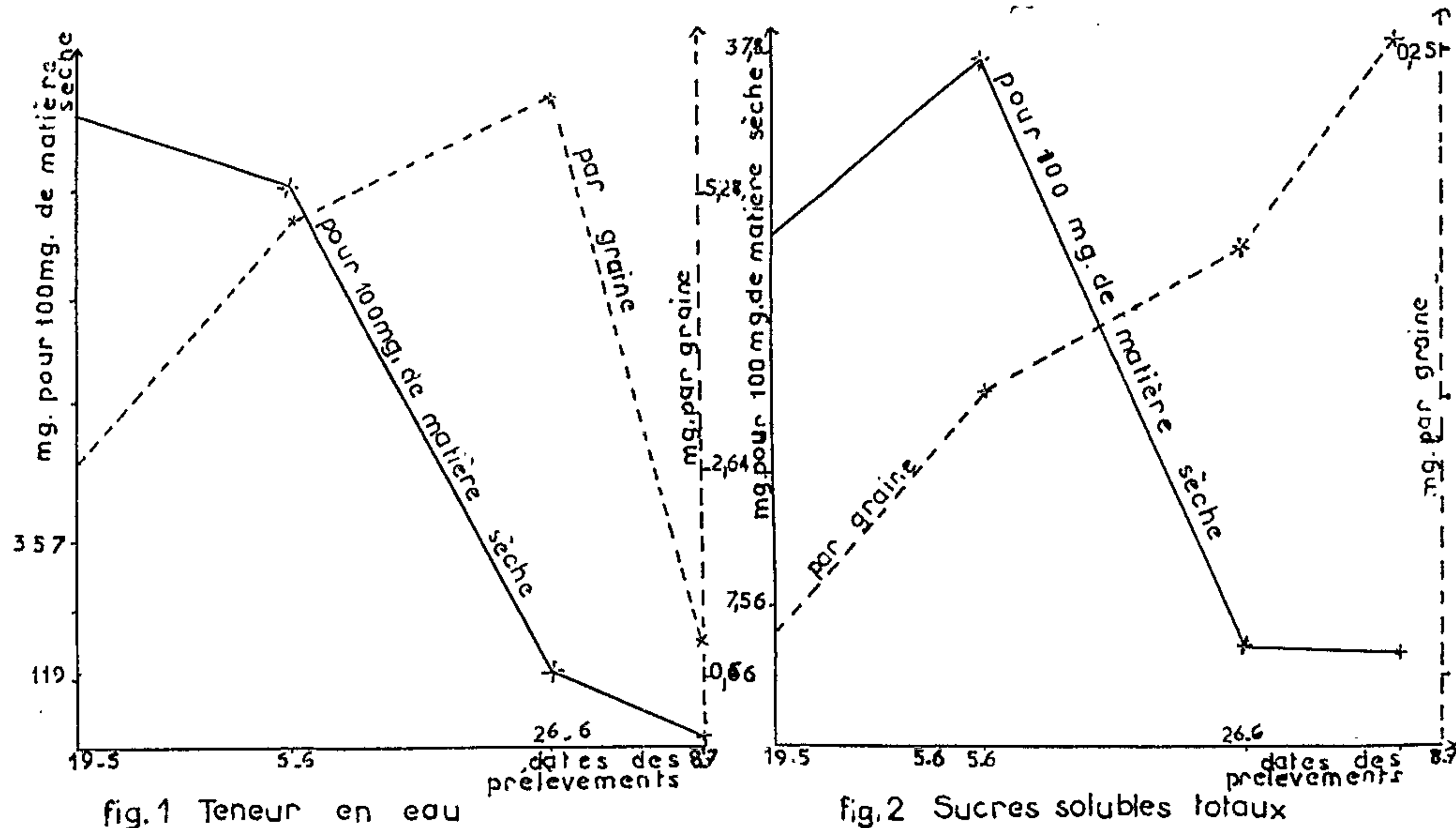



fig. 1 Teneur en eau

fig. 2 Sucres solubles totaux

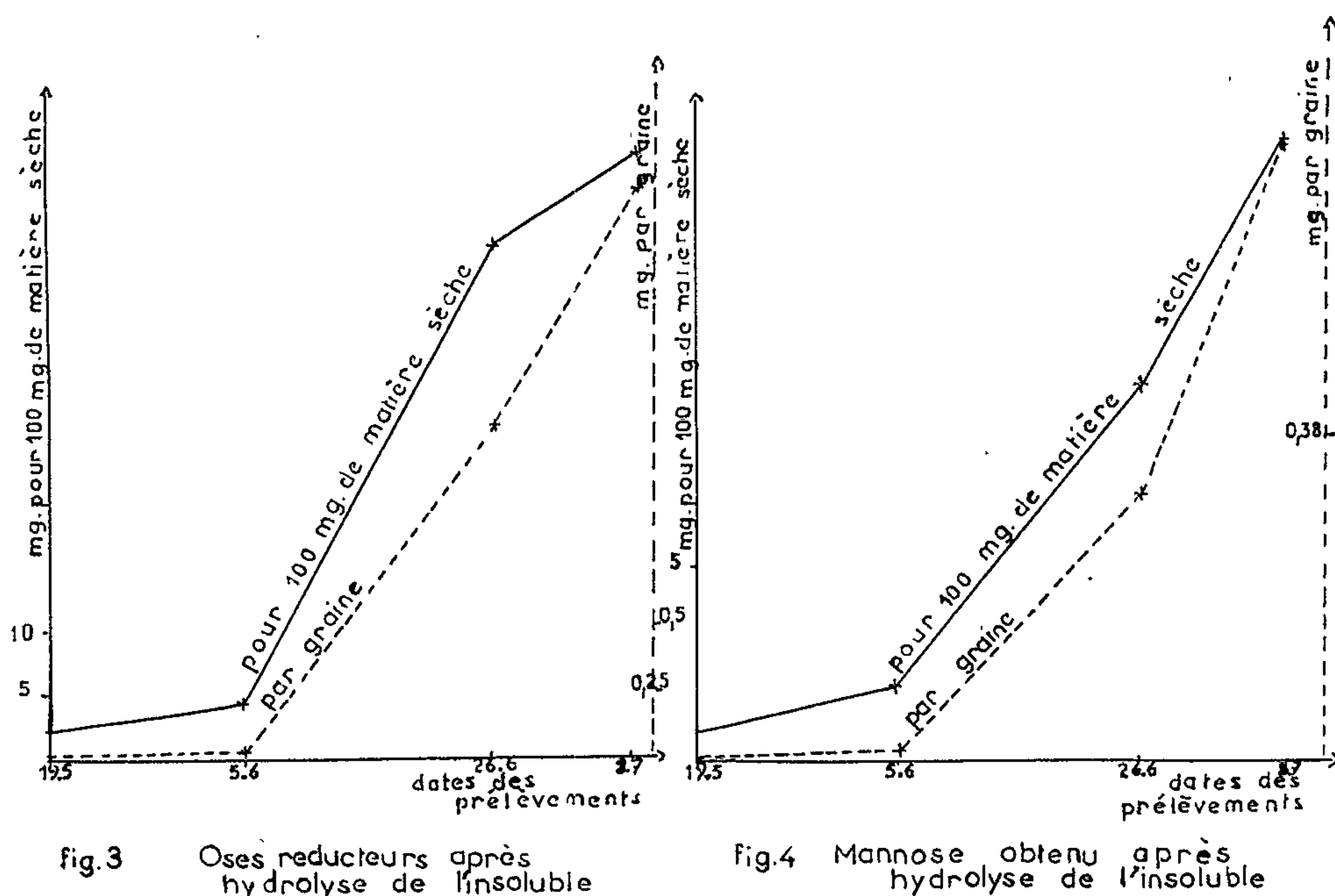



fig. 3 Oses réducteurs après hydrolyse de l'insoluble

fig. 4 Mannose obtenu après hydrolyse de l'insoluble

baisse très fortement dans les derniers stades. Par contre, la quantité de sucres réducteurs libres contenus dans une graine augmente progressivement au cours de la maturation. L'évolution des holosides solubles est semblable à celle des sucres réducteurs libres (*fig.* 2).

— Les oses obtenues après hydrolyse acide de la matière insoluble dans les alcools d'extraction (glucides hautement condensés) sont essentielle-

ZOOLOGIE. — *Contribution à l'étude du développement larvaire d'*Hippolyte inermis *Leach. (Crustacé décapode macroure)*. Note (*) de M. **Auguste Le Roux**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Le développement larvaire d'*Hippolyte inermis* (Leach.) comporte au minimum cinq stades larvaires dont les caractères morphologiques sont précisés. Mais, en fonction de conditions alimentaires individuellement variables, le développement peut être considérablement allongé par l'existence de stades transitoires (1 à 4 stades) qui se placent entre le quatrième et le dernier stade de la larve et sont pratiquement impossibles à distinguer morphologiquement les uns des autres.

Le développement larvaire d'*Hippolyte inermis* (Leach.) a été étudié pour la première fois de façon détaillée par M. V. Lebour en 1931 [1]. L'auteur décrit les trois premiers stades larvaires. Des renseignements concernant *Hippolyte inermis* ou des espèces voisines sont dispersés dans divers travaux, en particulier ceux de Sars [2], de Lebour [3], de Williamson [4] et de Bourdillon-Casanova [5].

Nous avons réalisé l'élevage complet de larves isolées d'*Hippolyte inermis* et ainsi observé de façon continue le développement. Celui-ci présente la variabilité que laissent supposer les observations des auteurs.

*Technique d'élevage et méthode d'observation.* — Les larves sont isolées dès l'éclosion dans des cristallisoirs en verre de 20 ml, de capacité; l'eau de mer est renouvelée chaque jour et maintenue à une température de 15° environ. Les larves sont alimentées à l'aide de *nauplii* d'*Artemia salina*. Les exuvies permettent de noter les mues. Afin d'éviter toute erreur provenant de la disparition éventuelle des exuvies, les larves sont fréquemment observées au faible grossissement du microscope, elles ont été mesurées tous les deux ou trois jours et leurs caractères principaux notés.

*Résultats.* — La post-larve d'*Hippolyte inermis* apparaît dans nos élevages après une série de cinq à neuf stades. Cette variation paraît due surtout aux conditions individuelles d'alimentation et il semble possible qu'une série encore plus longue de stades larvaires puisse exister.

Les caractères morphologiques de certains de ces stades larvaires sont nettement déterminés et correspondent aux descriptions des auteurs : Il en est toujours ainsi pour les quatre premiers et pour le dernier des stades larvaires. Par contre, lorsque le nombre des stades est supérieur au minimum, les caractères des stades surnuméraires varient progressivement. Nous nous bornerons ici à préciser les caractères morphologiques déjà signalés par les auteurs et à indiquer les tailles correspondantes des individus ainsi que la durée minimale observée pour chaque stade.

*Stade* I. — Les larves mesurent 1,6 mm de long. 25% d'entre elles, seulement, possèdent la soie membraneuse de l'antennule notée par

son sommet; à sa base, un article renflé s'est nettement individualisé. A la fin du stade, les articles du flagelle sont visibles.

Les péréiopodes I et II sont constitués de cinq articles et munis d'exopodites. Les articulations des trois paires de pattes suivantes sont plus ou moins nettes mais toujours visibles. Le dernier article du péréiopode III porte deux soies du côté postérieur.

Les pléopodes, longs et biramés, sont généralement nus, mais parfois munis de soies apicales. Les endopodites de la 4e et de la 5e paire sont renflés du côté interne. Le telson possède trois paires d'épines latérales.

La longueur des larves est extrêmement variable, de 3 à 4 mm dans nos élevages (maximum 4,8 mm dans le plancton). La longueur de 3 mm semble constituer une taille minimale au-dessous de laquelle la métamorphose en post-larve ne se produit pas.

*Conclusion.* — La vie larvaire d'*Hippolyte inermis* peut s'effectuer selon deux modes différents :

1. Dans un premier cas, le développement comporte un nombre de stades minimal. Les cinq stades sont alors marqués par des caractères morphologiques distincts et que nous avons précisés. A chacun de ces stades correspond un taux de croissance suffisant. L'ensemble de ce développement correspond au schéma classique des auteurs et la métamorphose survient à la sixième mue larvaire.

2. Dans un second cas, le développement comporte un plus grand nombre de stades larvaires, la métamorphose n'apparaissant qu'à la 7e, la 8e, la 9e, ou même la 10e mue. Ce développement comporte alors trois périodes :

— *La première période* correspond aux quatre premiers stades et à l'acquisition des caractères larvaires fondamentaux;

— *La seconde période* correspond à un nombre variable de stades de transition (1 à 4 stades) pendant lesquels la larve présente peu de modifications morphologiques et celles-ci sont progressives. Mais la croissance des larves au cours de cette période leur permet d'atteindre une taille qui paraît indispensable à l'apparition du dernier stade larvaire;

— *La troisième période* correspond au dernier stade seulement, les caractères morphologiques sont stables et la métamorphose apparaît.

La présence d'une période de croissance variable et d'un nombre fluctuant de stades de transition donne à l'ensemble du développement une variabilité individuelle qui s'oppose à la fixité que nous avions observée, au laboratoire, et décrite pour *Porcellana platycheles* [(Penn. (6)].

(*) Séance du 8 avril 1963.
(1) LEBOUR, *Proc. Zool. Soc.*, London, 1931, p. 1-9.
(2) SARS, *Arch. Math. Natur.*, 32, 1912, 25 pages.
(3) LEBOUR, *Proc. Zool. Soc.*, London, 1932, p. 131-137 et 436-469.
(4) WILLIAMSON, *Com. int. Exp. Mer. Zoopl.*, 1957, 68 pages.
(5) BOURDILLON-CASANOVA, *Rec. trav. Sta. mar.*, Endoume, 30, 1960, 268 pages.
(6) LE ROUX, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2146.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Station Biologique de l'Île Bailleron.*)

PROTISTOLOGIE. — *Sur la présence d'un leucoplaste chez la Cryptomonadine décolorée* Chilomonas paramecium (*Ehrenberg*). Note (*) de M. **Louis Joyon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

S. P. Gibbs a récemment montré (1) que les plastes de certaines espèces de Cryptomonadines, Chrysophycées et Phéophycées étaient logés dans une sorte de sac à membrane double issu, par évagination, du feuillet externe de la membrane nucléaire. Nous avons retrouvé cette structure chez un *Cryptomonas sp.* (inédit). Dans cette espèce, le sac plastidial qui entoure chaque lame latérale du plaste est très développé, ménageant en particulier sur chaque face interne un espace cytoplasmique important puisqu'il rejoint la surface nucléaire. Dans cette large dilatation font saillie les pyrénoïdes pédonculés, entourés, extérieurement à la membrane plastidiale, de calottes amylifères. Il faut encore noter que les feuillets de la double membrane du sac périplastidial présentent de fréquentes dilatations ampullacées dans lesquelles se logent des fibrilles parallèles de 70 Å d'épaisseur environ et de nature inconnue.

Il nous a paru intéressant de comparer cette structure très particulière à celle existant chez la forme décolorée *Chilomonas paramecium*.

Ce Protiste a fait l'objet d'une étude ultrastructurale récente de E. Anderson (2) qui note dans sa description l'existence d'une membrane pourvue de formations fibreuses, sans préciser sa signification ni son origine.

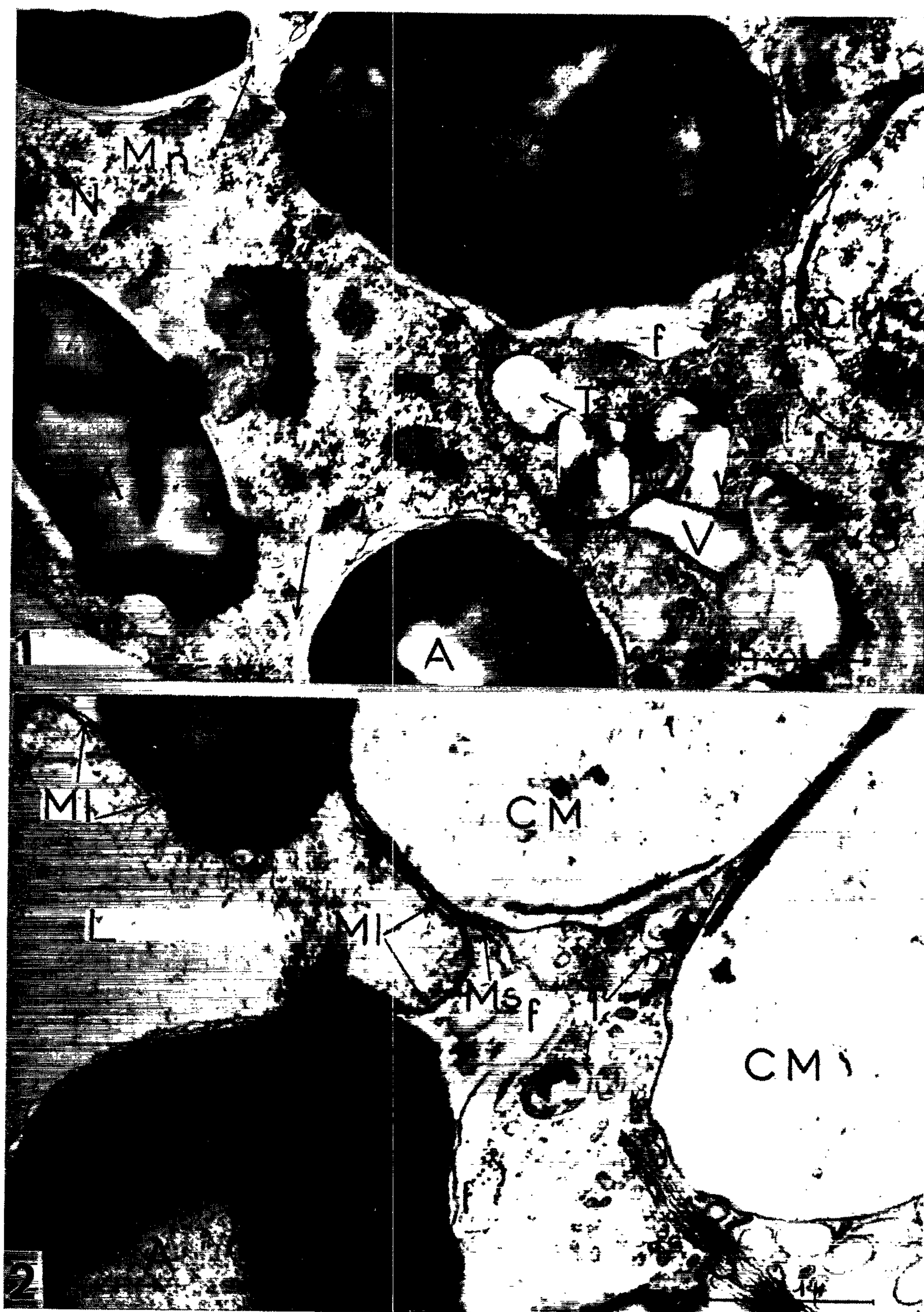
L'étude de nombreuses préparations de *Chilomonas paramecium* nous montre que le feuillet externe de la membrane nucléaire donne naissance par évagination (*fig.* 1) à deux sacs qui occupent un volume important à l'intérieur du Flagellé; cette formation est entourée d'une membrane double qui présente des dilatations pourvues d'un matériel fibreux (*fig.* 1, 2,

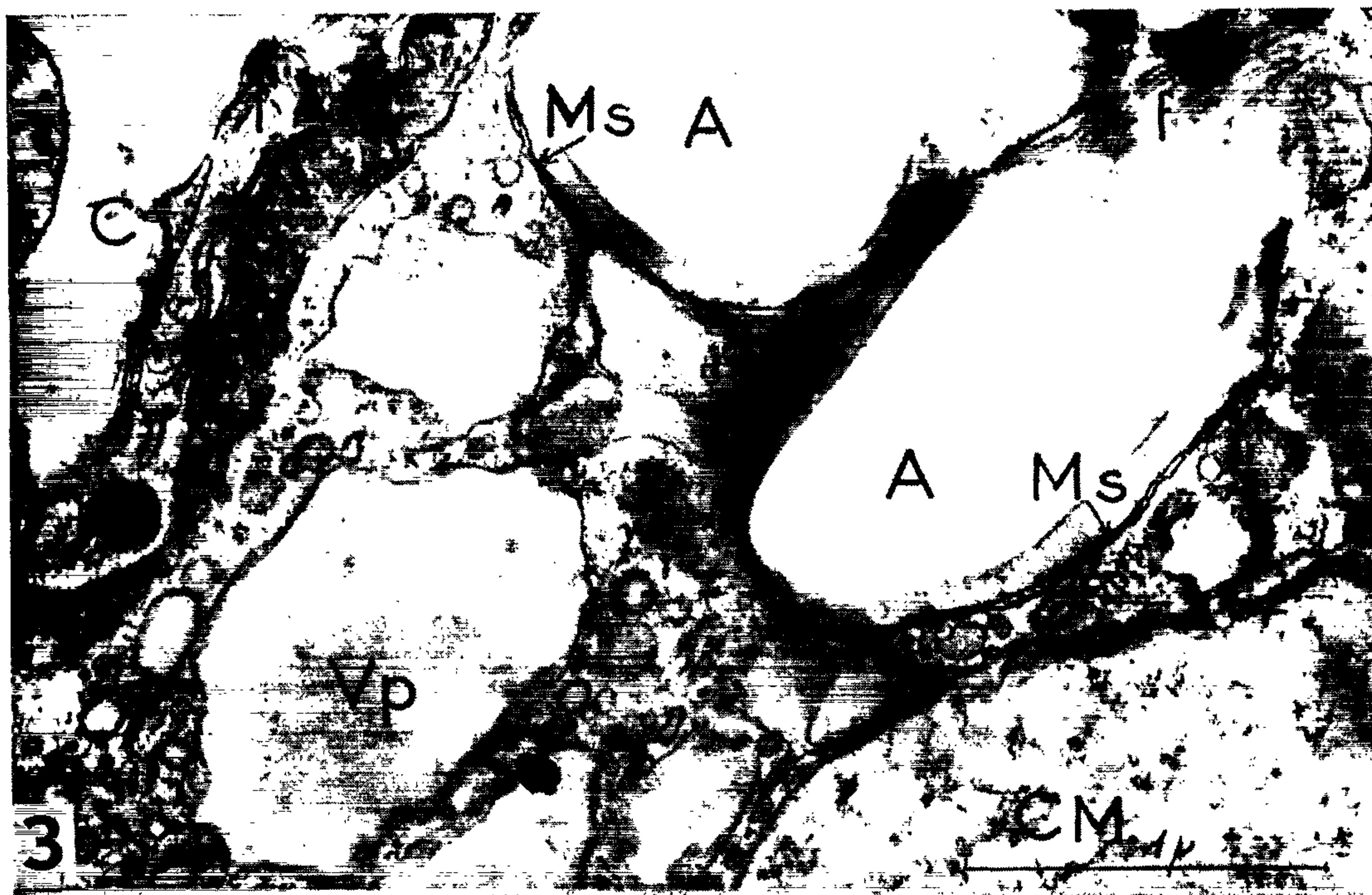
Explication des figures.

*A*, amidon (les grains d'amidon apparaissent en noir après coloration des coupes au protoxyde de plomb ou incolores après coloration à l'acétate d'uranyle); *C*, cuticule; *CM*, corps de Maupas; *f*, fibrilles intermembranaires de l'enveloppe périplastidiale; *G*, appareil de Golgi, *L*, leucoplaste; *l*, lipides; *M*, mitochondries; *Ml*, membrane du leucoplaste; *Mn*, membrane nucléaire; *Ms*, membrane périplastidiale; *N*, noyau; *n*, nucléole; *T*, trichocystes; *V*, vestibule; *Vg*, vésicules golgiennes; *Vp*, vacuole pulsatile.

Fig. 1. — Coupe au niveau du noyau (N) et montrant la naissance des sacs plastidiaux à partir d'évaginations du feuillet externe de la membrane nucléaire et indiquées par des flèches. On voit également des fibrilles (*f*) dans une dilatation de la paroi du sac après son départ du noyau (G × 30 000.)

Fig. 2. — Cette coupe met en évidence la double membrane plastidiale (Ml), elle-même entourée du sac périplastidial (Ms) avec ses dilatations caractéristiques pourvues de fibres (f) (G × 30 000.)


N
Mn
f
T
V
A
1
Ml
Ml
CM
L
Ms
f
CM
f
2
1µ


Ms
A
C
A
Ms
Vp
CM
1μ
3


C
A
Vg
4


C
Mt
L
CM
1μ
5

Fig. 3. — Cette coupe antérieure montre nettement la double membrane du sac périplastidial (Ms) entourant des grains d'amidon (A) et présentant des dilatations riches en fibrilles (f) (G × 37 000.)

Fig. 4. — Même légende que la figure 3 (G × 36 000.)

Fig. 5. — La membrane périplastidiale (Ms) enferme un grain d'amidon et le leucoplaste (L) apparaissant double sous cette incidence de coupe. Dans la partie placée à gauche sur le cliché, il est pourvu d'un grain dense périphérique (G × 30 000.)

3, 4 et 5); elle correspond donc au sac périplastidial de *Cryptomonas sp.*, assimilation renforcée par le fait que les grains d'amidon sont toujours à l'intérieur de ce sac dont la double membrane correspond à celle observée par Anderson (2) et entourant précisément ces réserves (*fig.* 1, 2, 3, 4 et 5).

En dehors de l'amidon, ce sac enferme encore un organite aux contours irréguliers, entouré d'une double membrane épaisse d'environ 150 Å, limitant un stroma granuleux (*fig.* 2 et 5); il possède aussi un nodule excentrique beaucoup plus dense (*fig.* 5); il nous paraît ainsi correspondre à l'amphosome décrit par A. Hollande [(3), (4)] et pourvu d'une « calotte sidérophile ». A cause de sa position à l'intérieur du sac périplastidial et au voisinage des réserves amylifères, il nous semble logique de l'assimiler à un leucoplaste; notons par ailleurs que son ultrastructure est très compatible avec une telle interprétation. A. Hollande a noté que sa division « est précoce et suit de près celle des blépharoplastes », fait qui plaide également en faveur de sa nature plastidiale.

L'amphosome décrit par Anderson (2) nous paraît correspondre aux corps de Maupas, organites dont l'ultrastructure n'est assimilable à aucune formation connue. Ils sont entourés d'une membrane simple, enfermant un stroma pourvu de quelques courtes membranes, ou vésicules ou formations en chevrons (*fig.* 1, 2, 3 et 5).

Nous avons récemment montré qu'il existait également un leucoplaste chez une Volvocale décolorée du genre *Polytoma* (5) et pourvu de grains d'amidon internes, localisation particulière aux algues vertes. Avec *Chilomonas paramecium* nous montrons que cet organite existe également chez les Cryptomonadines, groupe très différent du précédent; nous pensons finalement que le leucoplaste est beaucoup plus commun chez les Phytoflagellés décolorés pourvus de polysaccharides de réserves que ne le laissaient supposer les études réalisées en microscopie optique.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) S. P. Gibbs, *J. Cell Biol.*, 14, n° 3 1962, p. 433-444.

(2) E. Anderson, *J. Proto.*, 9, n° 4, 1962, p. 380-395.

(3) A. Hollande, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 88, 1942, p. 24-73.

(4) A. Hollande, *Classe des Cryptomonadines*, dans Grassé, *Traité de Zoologie*, t. 1, fasc. 1, Masson, Paris, 1952.

(5) L. Joyon, *C. R. Soc. Biol.*, 66, n° 7, 1962, p. 1300-1302.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences Clermont-Ferrand* et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S.*, 105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

CYTOLOGIE. — *Culture* in vitro *de macrophages alvéolaires de Cobaye. Aspects morphologiques en microcinématographie, activités phagocytaire et métabolique.* Note (*) de MM. **Cyr Voisin**, **Jean Guillaume**, Mlles **Colette Aerts**, **Christiane Van Morleghem** et M. **Charles Gernez-Rieux**, présentée par M. Albert Policard.

Les macrophages alvéolaires de Cobaye, récoltés selon la technique de Myrvick, présentent, en cultures sur verre, de notables modifications morphologiques et cinétiques, et développent un voile périphérique actif. Ils ne se multiplient pas *in vitro*. L'aptitude phagocytaire vis-à-vis de mycobactéries, et l'activité métabolique des cellules en survie croissent parallèlement et atteignent leur maximum vers la 120e heure.

Des cobayes, d'un poids moyen de 300 g sont sacrifiés à l'éther, et le bloc cardio-pulmonaire prélevé après occlusion préalable de la trachée selon la technique préconisée par Myrvick [1] pour l'obtention de macrophages alvéolaires. Cinq millilitres de liquide de Hanks chauffé à 37°C sont ensuite injectés par voie trachéale, et le tissu pulmonaire est massé doucement avant réaspiration du liquide. Cette opération est répétée quatre fois.

Le liquide de lavage pulmonaire est centrifugé, le culot cellulaire remis en suspension dans du liquide de Earle à l'hydrolysat de lactalbumine additionné de sérum de veau à 10 % et d'antibiotiques. Après numération, les cellules sont placées en flacons de cultures. A la 6e heure, le liquide surnageant devenu nettement alcalin (pH 8,5) est remplacé, et les cellules non fixées au verre éliminées. On procède de la même façon à la 24e heure, à la 48e heure, puis de 2 jours en 2 jours.

Pour l'examen microcinématographique, les cultures sont réalisées sur lamelles de verre qui sont montées en cellules de Barski [2] au moment de l'observation. Le comportement des macrophages alvéolaires est cinématographié en contraste de phase à 37°C.

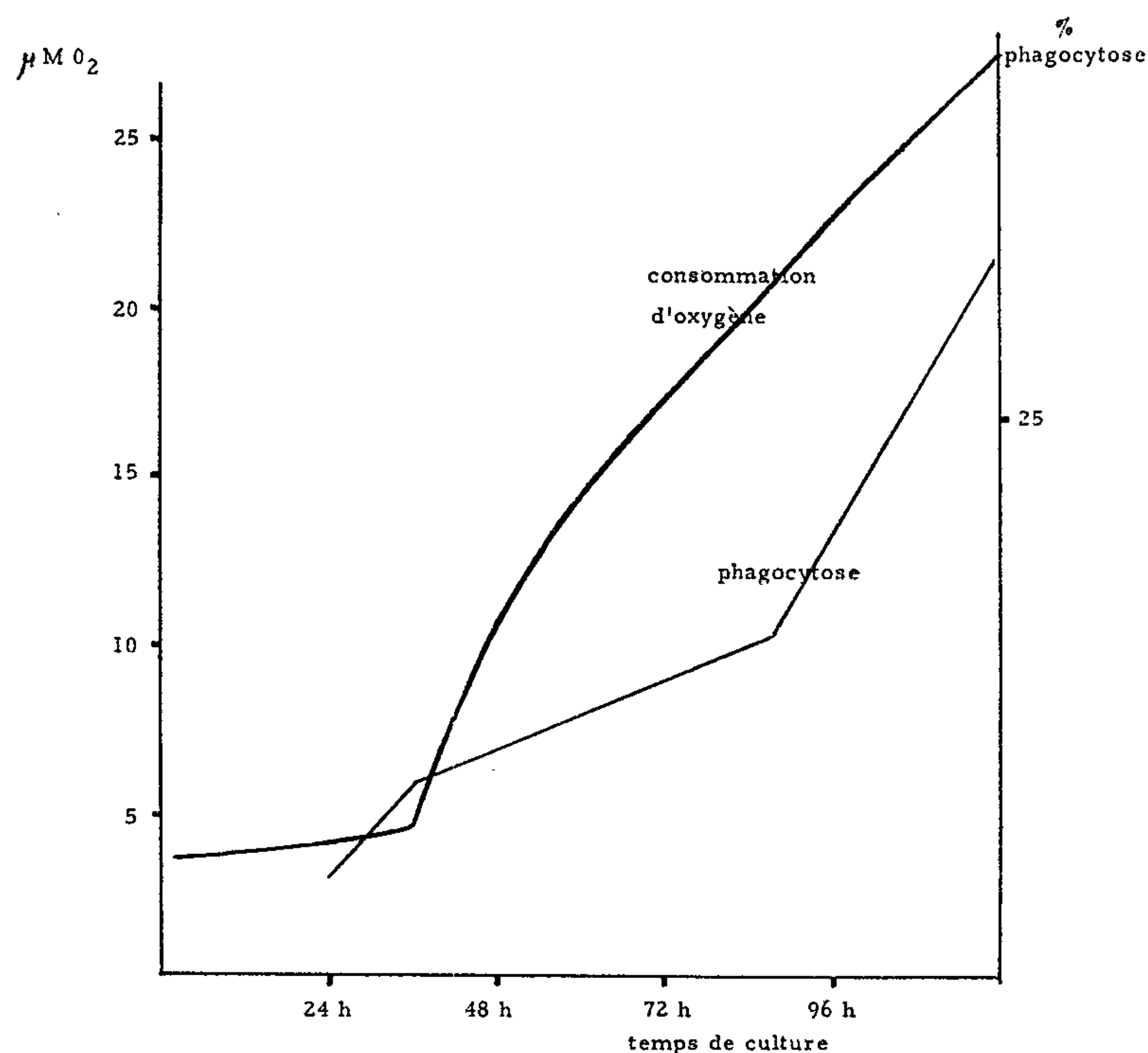
L'aptitude phagocytaire est appréciée en introduisant dans les flacons de cultures une suspension de *Mycobacterium kansasii* à raison d'environ 10 bactéries viables par cellule fixée. Les cellules sont laissées en présence des germes, 1 h à 37°C. Les lamelles sont ensuite lavées avec un milieu neuf, puis fixées et colorées selon la méthode de Ziehl. Le pourcentage des cellules contenant des mycobactéries est établi sur 200 cellules.

Les mesures d'activité métabolique sont réalisées sur un mélange de cellules provenant de cinq animaux au moins, cultivées durant un temps déterminé, puis détachées du verre au moyen d'une solution de Versène.

Leur consommation d'oxygène est mesurée en microfioles de Warburg; celles-ci contiennent 2 à 3 millions de cellules en suspension dans le milieu de Earle tamponné par du phosphate à pH 7,8; l'intégration du phosphore est réalisée par culture durant 24 h sur milieu de Earle additionné de

phosphate $^{32}P$; les cellules sont alors lavées deux fois à l'aide du même milieu et la radioactivité évaluée après étalement en couche mince.

Résultats. — Le nombre de cellules récoltées varie de 20 à 40 millions par animal. L'examen microscopique révèle un mélange, en proportions variables d'un animal à l'autre, de polynucléaires neutrophiles et eosinophiles, de cellules bronchiques et de cellules mononucléées. Ces dernières sont d'origine alvéolaire.




Consommation d'oxygène exprimée en micromoles utilisées en 1 h par $5.10^7$ cellules fixées au verre et pourcentage de cellules ayant phagocyté *M. kansasii*, en fonction du temps de survie *in vitro*. Chaque mesure est faite sur un échantillon moyen de cellules provenant de 10 cobayes.

1° *Aptitude à se fixer au verre.* — Seules les cellules alvéolaires de moyenne et de grande taille se fixent au verre dès les premières heures de mise en culture. Elles représentent 35 à 55 % des cellules récoltées : ce sont ces éléments cellulaires qui servent de matériel d'étude. Dans les jours qui suivent la mise en culture, le nombre d'éléments fixés décroît suivant une courbe logarithmique en fonction du temps; par numérations directes ou évaluation de l'azote total des cellules par la méthode de Kjeldahl, on peut considérer que 50 % des macrophages alvéolaires se sont détachés après 3 à 4 jours de survie *in vitro*.

2° *Observations microcinématographiques.* — Le jour de leur récolte, les macrophages alvéolaires ont un aspect massif, et ne présentent qu'une faible activité cinétique interne. Les inclusions sont nombreuses, de tailles

variables, et l'on note l'existence fréquente de larges vacuoles cytoplasmiques. Les cellules possèdent habituellement un noyau arrondi, parfois polylobé, rarement deux ou plusieurs noyaux.

A partir du 2e jour de culture, d'importantes modifications morphologiques et cinétiques surviennent : les cellules émettent des prolongements adhérant au verre, les inclusions intracytoplasmiques deviennent moins nombreuses, les vacuoles disparaissent. La microcinématographie révèle un voile périphérique dépourvu de granulations, doué de mouvements amples et d'une intense activité pinocytaire.

3° *Activités phagocytaire et métabolique.* — L'activité phagocytaire des cellules fixées croît régulièrement au cours des premiers jours de culture; après 1 h de contact avec *M. kansasii*, les bactéries sont visibles dans environ 5 % des cellules cultivées durant 24 h; ce taux atteint 25 % après 96 h de culture. La consommation d'oxygène et l'intégration du $^{32}P$ croissent également en fonction du temps de culture; les courbes de la figure 1, comparant l'activité phagocytaire et la quantité d'oxygène consommée révèlent un parallélisme frappant entre ces deux activités cellulaires. Après un temps de culture supérieur à 120 h, la diminution progressive du nombre de cellules demeurant fixées au verre rend difficilement interprétable l'appréciation de leur activité métabolique.

*En conclusion*, les macrophages alvéolaires de moyenne et grande taille, récoltés chez le Cobaye, peuvent être cultivés sur verre pendant 8 à 10 jours. A partir de la 24e heure, les cellules présentent des notables modifications morphologiques, notamment l'apparition d'un voile périphérique actif. L'aptitude phagocytaire croît régulièrement pendant les quatre premiers jours de culture parallèlement à l'augmentation des échanges respiratoires. Compte tenu de ces modifications morphologiques et métaboliques, les délais d'observation qu'autorise la survie *in vitro* des macrophages alvéolaires permettent d'étudier le comportement de ces cellules après divers types d'agressions infectieuses ou toxiques.

Des premiers essais, effectués avec des cellules prélevées *in vivo* sous bronchoscopie, ont montré que la culture des macrophages alvéolaires humains est réalisable dans les mêmes conditions techniques.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Q. N. MYRVICK, E. S. LEAKE et B. FARISS, *J. Immun.*, 81, 1961, p. 128.

(2) G. BARSKI et R. ROBINEAUX, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 90, 1956, p. 514.

(*Institut Pasteur, Lille.*)

BIOLOGIE. — *Perfectionnement du cryptonéphridisme et présence d'un appareil absorbant rectal chez trois espèces de Lépidoptères tinéides* : Trichophaga tapezella (*L.*), Tinea pellionella (*L.*), *et* Tineola biselliella (*Hum.*). Note (*) de M. **Paul Allegret** et M[lle] **Marie-Antoinette Maguer**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les tubes de Malpighi des larves de Lépidoptères présentent très souvent la disposition qualifiée de cryptonéphridiée : la partie apicale de chaque tube se trouve, sur une plus ou moins grande longueur, insérée entre les deux couches, épithéliale et musculaire, de la paroi intestinale du rectum. M. Moll (¹) a décrit ce dispositif chez 30 espèces de Lépidoptères dont une appartient à la famille des Tinéides : *Borkhausenia pseudospretella* (Staint.). L'auteur estime que le cryptonéphridisme joue un rôle certain dans le métabolisme de l'eau.

Une étude anatomique, poursuivie de façon détaillée sur les larves de *Trichophaga tapezella* et de façon plus rapide sur celles de *Tinea pellionella* et de *Tineola biselliella*, nous a montré que le cryptonéphridisme aboutit, chez ces trois espèces, à la mise en place d'un organe volumineux et bien différencié. Présent dès la naissance, cet organe garde les mêmes caractères pendant toute la vie larvaire. Son schéma général correspond à celui déjà décrit par M. Poll chez *Borkhausenia* mais, pour les trois espèces citées, le développement intense de l'organe et ses particularités anatomiques et cytologiques doivent être rapprochés du régime alimentaire spécial des chenilles : *Trichophaga*, *Tinea* et *Tineola* ont normalement un régime très pauvre en eau et constitué en majeure partie de protéines chimiquement résistantes, les kératines des poils de mammifères et des plumes d'oiseaux.

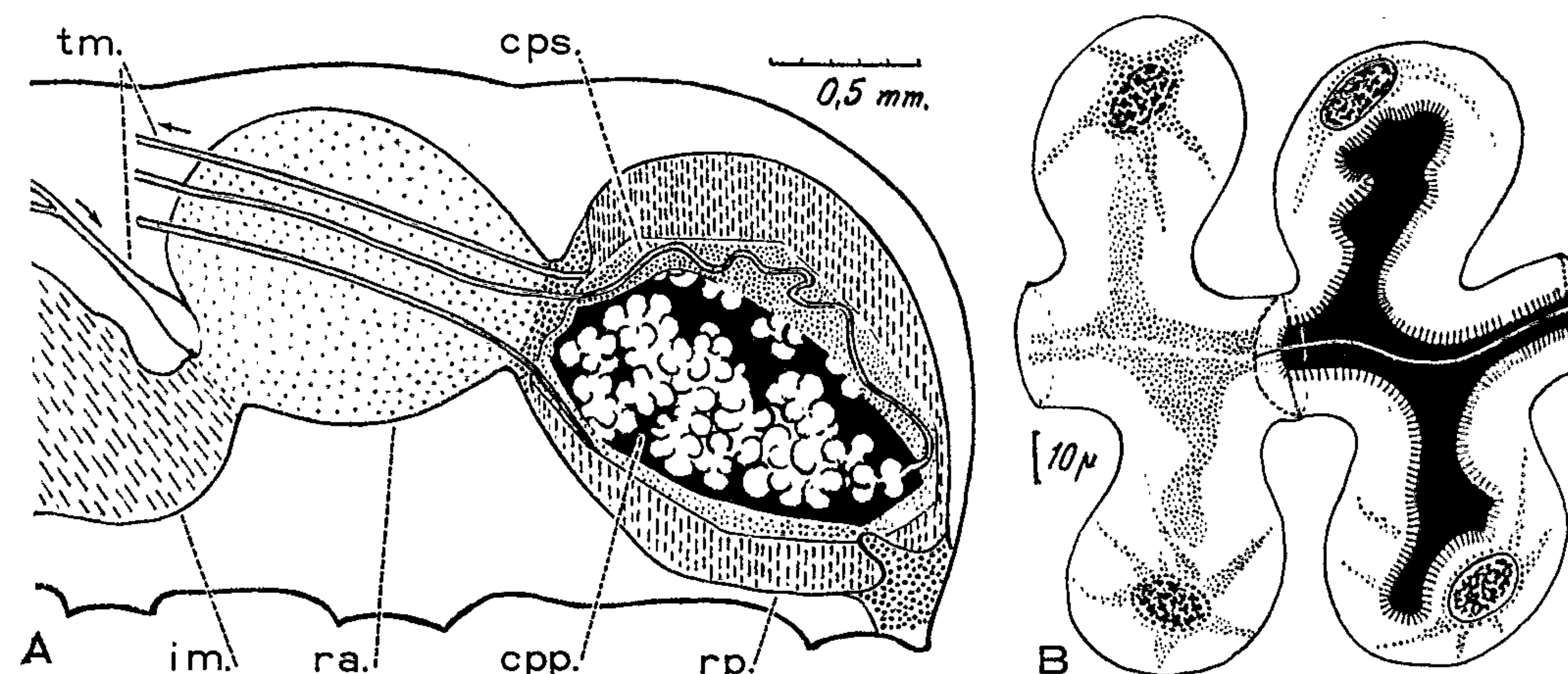
1. Structure d'ensemble du dispositif cryptonéphridié (*Trichophaga.*). — Les zones apicales des tubes de Malpighi forment une sorte de manchon qui entoure directement l'épithélium du rectum postérieur. Le décollement de l'épithélium et de la couche musculaire crée une vaste chambre périrectale qui est occupée par le manchon malpighien. Sur des coupes transversales sériées et en allant de l'avant vers l'arrière, la chambre périrectale apparaît d'abord ventralement; elle s'étend ensuite de chaque côté et ces chambres latérales se réunissent postérieurement en une chambre dorsale. Près de l'anus, ce dispositif se termine par trois culs-de-sac, un dorsal et deux latéraux. Dans l'ensemble de ce manchon oblique, les tubes de Malpighi forment de nombreuses circonvolutions réparties en deux couches concentriques distinctes séparées par une très fine membrane anhiste :

*La couche profonde*, (c. p. p., *fig.* 1 A.), séparée de la lumière du rectum uniquement par l'épithélium rectal et sa cuticule, contient la zone initiale

des tubes de Malpighi dont les éléments cellulaires sont profondément modifiés et géants.

*La couche superficielle* (c. p. s., *fig.* 1 A.), de faible épaisseur, est occupée par la seconde région des tubes de Malpighi. Ceux-ci ont alors un diamètre faible et une lumière réduite par la saillie des noyaux. Dans ces deux couches, les tubes de Malpighi baignent dans un liquide dépourvu d'éléments cellulaires et distinct de l'hémolymphe.

2. Différenciations cellulaires de la zone apicale des tubes de Malpighi (*Trichophaga*, *fig.* 1 B.). — L'originalité de la zone apicale apparaît d'autant mieux qu'il est possible de dissocier le manchon par dissection et de dérouler, au moins en partie, le peloton des tubes de




A. *Trichophaga tapezella* (L.), organe absorbant du rectum postérieur; im., intestin moyen; ra., rectum antérieur; r. p., rectum postérieur; t. m., tubes de Malpighi; c. p. s., région superficielle de la chambre périrectale; c. p. p., région profonde de l'organe absorbant et cellules en ampoules de la portion apicale des tubes de Malpighi.

B. Détail de quatre cellules en ampoules de l'organe absorbant. Les cellules de droite, coupées, montrent la cavité et la bordure striée.

Malpighi. La zone apicale est formée par une série d'énormes cellules permanentes qui constituent, à la fois, la paroi du tube et un grand nombre de diverticules en forme d'ampoules. Chaque ampoule est formée par une seule cellule bien que ses dimensions soient de l'ordre de 75 µ de haut pour 50 µ de diamètre chez une larve de *Trichophaga* du dernier âge (le tube lui-même mesure, à ce niveau, 30 à 35 µ et sa lumière, 15 à 20 µ). Chaque ampoule présente une cavité interne irrégulière, communiquant avec la lumière du tube de Malpighi et limitée, comme elle, par la formation striée classique. Il n'existe pas de cellules propres au canal et l'ensemble est constitué par la juxtaposition d'éléments cellulaires compliqués et permanents qui conservent la même structure de la naissance à la fin de la vie larvaire. L'importance relative de cet ensemble est maximale chez la Chenille à la naissance.

Chaque cellule en ampoule présente un noyau volumineux, globuleux et dont la chromatine garde toujours un aspect réticulé. La région du noyau peut faire saillie à l'intérieur de la cavité de l'ampoule. Le cytoplasme présente un nombre important de travées basophiles qui rayonnent de la périphérie du noyau à la membrane externe. Ces travées ne paraissent jamais directement liées à la zone striée limitant la cavité intracellulaire bien que, sur certaines coupes, elles semblent disposées comme des membranes séparant les cellules d'une glande acineuse. Ces travées sont indépendantes des très nombreuses mitochondries réparties dans l'ensemble du cytoplasme d'aspect homogène.

3. DISPOSITIFS CRYPTONÉPHRIDIÉS DE *Tinea* ET DE *Tineola*. — Le dispositif général et les différenciations cellulaires, décrits pour *Trichophaga*, se retrouvent exactement identiques chez *Tinea pellionella* (L.) et chez *Tineola bisselliella* (Hum.). Mais pour ces deux espèces les cellules en ampoules sont moins nombreuses et moins volumineuses.

*En conclusion*, nous soulignerons d'abord l'importance de la surface éventuellement filtrante réalisée par ce dispositif : la formation, par chacune des cellules de la partie apicale des tubes de Malpighi, d'une ampoule multiplie la surface de contact du cytoplasme avec l'extérieur comme avec la lumière du tube. Des structures analogues paraissent rares chez les Insectes, mais on peut comparer ces cellules malpighiennes aux éléments latéraux qui existent le long des glandes labiales, séricigènes, de certaines Tenthrèdes.

L'importance d'une telle surface filtrante et la mise en place, dès la naissance, d'un appareil absorbant efficace apparaissent tout spécialement favorables aux larves de Tinéides que nous avons étudiées, étant données leurs conditions particulières d'alimentation :

D'une part, ces larves supportent une alimentation très pauvre en eau et doivent utiliser une notable quantité d'eau métabolique tout en brisant les molécules protéiques résistantes des kératines.

D'autre part le dispositif cryptonéphridié le plus volumineux s'observe chez *Trichophaga*, espèce pour laquelle le transit alimentaire est court : Celui-ci est de 8 à 9 h alors que, chez *Tinea* et *Tineola*, espèces à organes absorbants moins volumineux, le transit est de l'ordre de 48 h. Enfin, signalons que l'existence de l'appareil absorbant coïncide avec une localisation particulière de *cellules à chlorures* au niveau de l'intestin moyen. Cette localisation, en cours d'étude, laisse prévoir un mécanisme original d'épargne de l'eau.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) M. POLL, *An. Soc. Roy Zool. Belg.*, 69, 1938, p. 9-52.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.*)

ÉTHOLOGIE. — *La sédentarité et le retour au gîte chez la Salamandre tachetée,* Salamandra salamandra quadri-virgata. Note (*) de M. **Jean Joly**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Cet Amphibien Urodèle terrestre, observé dans une futaie, est habituellement sédentaire. Il vit sur un domaine de surface assez faible. Les femelles reviennent au lieu de marquage après la parturition qui s'effectue dans l'eau. Des individus des deux sexes, transportés à une certaine distance de leur domaine, ont été recapturés sur celui-ci ultérieurement. Il existe probablement un sens de l'orientation dont la nature n'est pas précisée.

Dans une publication portant sur l'écologie de *Salamandra salamandra tæniata* (= *quadri-virgata*) [1], nous faisons part des premiers résultats obtenus à la suite de marquages d'animaux sur le terrain. Nous résumons ici quelques travaux plus récents sur la sédentarité et les possibilités de retour au domaine manifestées par cet Amphibien.

En forêt de Bercé (Sarthe), entre le 11 octobre 1958 et le 31 décembre 1960, nous avons marqué 86 animaux, dont 61 en futaie claire sur un terrain de 120 m sur 90, planté de Chênes et de Hêtres. Vingt-cinq de ces Salamandres ont été reprises une ou plusieurs fois au cours de chasses nocturnes, généralement hebdomadaires. Les points de capture ont été relevés avec précision sur un plan.

La sédentarité, décrite antérieurement [1], est confirmée. Certains spécimens ont été capturés à différentes reprises au pied du même arbre à plusieurs mois d'intervalle. A titre d'exemple, un animal a été trouvé 5 fois, du 5 novembre 1958 au 1er avril 1961, dans un triangle dont le plus grand côté mesure 13 m, et jamais ailleurs.

La figure 1 représente les domaines de deux autres animaux à sédentarité très marquée. Le tableau ci-dessous, portant sur les 25 animaux

| Nombre de jours écoulés entre deux captures du même animal | 1 à 50 | 51 à 250 | 251 à 500 | 501 à 1000 | 1 à 1000 (ensemble) |
|---|---|---|---|---|---|
| Moyenne des distances (en mètres) séparant les deux points de capture | 9,26 | 13,35 | 14,67 | 10,08 | 12,40 |
| Nombre de recaptures | 13 | 27 | 19 | 12 | 71 |

repris, indique les distances moyennes séparant deux points de capture d'un même animal. Il est clair que ces distances n'augmentent pas en fonction du temps écoulé entre deux captures, comme ce serait le cas si l'espèce était erratique. Le domaine englobe un ou plusieurs arbres au pied desquels les Salamandres sont terrées ou sorties (les animaux ne peuvent être chassés dans leurs abris souterrains souvent très profonds). Les domaines sont répartis de façon homogène sur le terrain; plusieurs

peuvent coïncider partiellement (*fig.* 1), mais la promiscuité entre animaux est rare. La sédentarité est moins marquée chez les individus immatures que chez les adultes.

Le retour au domaine de plusieurs femelles *post-parturientes* a été observé. Le point d'eau le plus proche étant situé à plus de 100 m, ces femelles ont parcouru, entre deux captures, au moins cette distance pour déposer leurs larves avant de revenir à leur lieu de marquage. Ce comportement montre que l'instinct de retour au domaine se manifeste chez la Salamandre à la suite d'une migration naturelle.

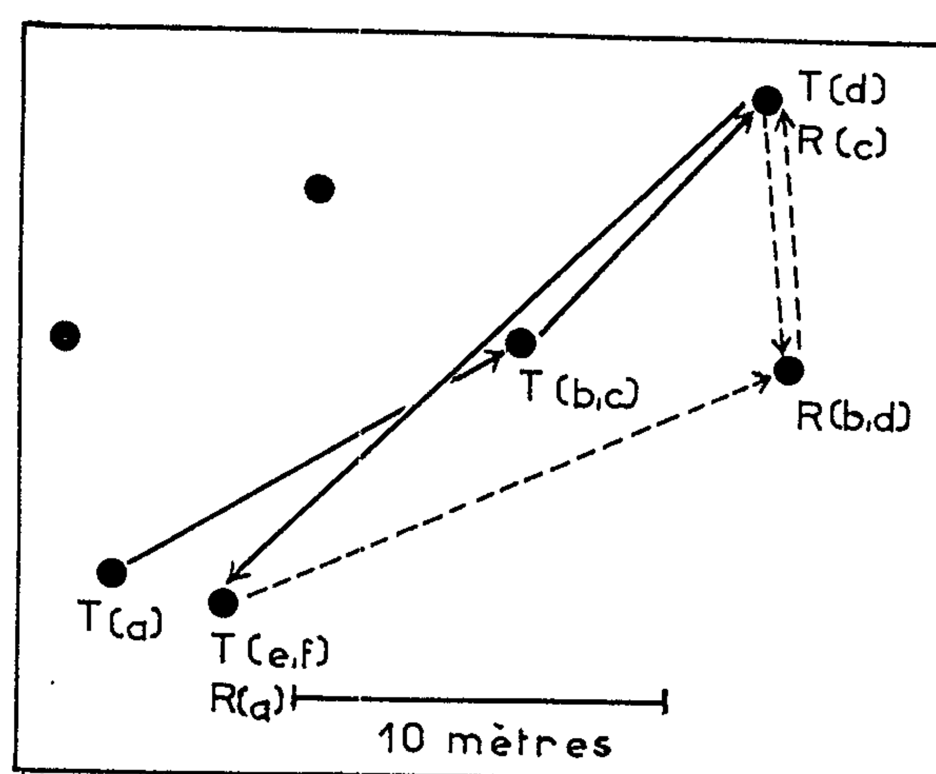



Fig. 1. — Plan d'une parcelle de terrain portant les domaines, partiellement superposés, de deux Salamandres marquées, le mâle T et la femelle R. Les cercles noirs représentent la base des arbres. Chaque flèche indique le parcours minimal accompli par un animal entre deux captures.

Le mâle T a été pris aux dates suivantes : *a*, 19 octobre 1958; *b*, 5 novembre 1958; *c*, 10 décembre 1958; *d*, 20 mai 1959 (à 23 h 55 m); *e*, 13 août 1959; *f*, 10 octobre 1959. La femelle R a été capturée : *a*, 19 octobre 1958; *b*, 22 octobre 1958; *c*, 20 mai 1959 (à 22 h 30 m); *d*, 10 octobre 1959.

Ces résultats nous ont conduit à déplacer expérimentalement des animaux marqués afin d'éprouver leur aptitude à revenir au gîte dans de telles conditions. Au préalable, plusieurs captures, espacées dans le temps, sont nécessaires pour bien délimiter le domaine de l'individu choisi. L'animal est alors prélevé et transporté à une distance plus ou moins grande. Nous n'avons pu réaliser que quatre expériences de ce type dont trois ont donné un résultat positif (la quatrième Salamandre n'a pas été reprise). La fidélité des animaux à leur domaine a pu être vérifiée pendant 354 jours pour l'un, 372, 736 et 738 jours pour les autres. Ensuite, ils ont été transportés respectivement à 38, 50, 39 et 84 m de la limite de leur domaine. Pour chacun d'eux, sauf le troisième, la première capture qui a suivi le transport [après 12, 14 et 313 jours ([2])], s'est effectuée sur le domaine habituel. Malgré le petit nombre des essais, le hasard semble

pouvoir être mis hors de cause. On peut affirmer que ces Urodèles terrestres sont capables de retrouver leur domaine s'ils en sont écartés. S'agit-il d'un véritable sens de l'orientation ou d'une connaissance préalable des alentours du domaine ? Des transports d'animaux à longues distances (300 m environ) ont été entrepris, mais l'exploitation prématurée des arbres du terrain, en 1961, nous a empêché de recueillir le résultat de ces expériences. Nous ne pouvons donc actuellement opter avec certitude pour l'une des deux hypothèses qui, d'ailleurs, ne s'excluent pas mutuellement; mais étant donné la sédentarité accentuée des animaux choisis, l'existence d'un sens de l'orientation paraît vraisemblable.

En ce qui concerne la sédentarité, nos résultats concordent avec ceux de Gordon (3), de Hendrickson (4), et de Stebbins (5) qui ont travaillé respectivement sur les Pléthodontidés : *Aneides æneus*, *Batrachoseps* et *Ensatina*. Cunningham (6) a également conclu à la sédentarité étroite de *Batrachoseps pacificus*. *Taricha rivularis* pose des problèmes un peu différents du fait de son habitat semi-aquatique. Twitty (7) a montré que ce Triton reste, pendant la phase aquatique de son cycle, très fidèle à un point précis du ruisseau étudié, vers lequel il revient chaque année. Il est capable de retrouver ce lieu après avoir été transporté à des distances considérables, grâce, semble-t-il, à son odorat. Gordon (8) a déplacé des femelles d'*Aneides æneus* à de courtes distances des crevasses où elles gardent leurs œufs : elles y sont revenues rapidement. Ces résultats, ainsi que ceux qui sont exposés dans cette Note préliminaire, montrent que certains Urodèles sont capables de revenir à leur gîte habituel, contrairement aux réserves émises par Cummings (9) et Noble (10). Cependant, s'il existe une véritable orientation, le mécanisme sensoriel en est encore inconnu.

(*) Séance du 1er avril 1963.
(1) J. JOLY, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 208.
(2) Ce dernier nombre n'a rien d'extraordinaire si l'on songe à la rareté des sorties et à la fréquence habituelle des reprises (*cf.* tableau).
(3) R. E. GORDON, *Amer. Mid. Nat.*, 47, n° 3, 1952, p. 666.
(4) J. R. HENDRICKSON, *Univ. Calif. Pub. Zoöl.*, 54, 1954, p. 1.
(5) R. C. STEBBINS, *Univ. Calif. Pub. Zoöl.*, 54, 1954, p. 47.
(6) J. D. CUNNINGHAM, *Ecology*, 41, n° 1, 1960, p. 88.
(7) V. C. TWITTY, *Science*, 130, 1959, p. 3391.
(8) R. E. GORDON, *Ecology*, 42, n° 1, 1961, p. 200.
(9) B. F. CUMMINGS, *Proc. Zool. Soc. London*, 1912, p. 8.
(10) G. K. NOBLE, *Biology of the Amphibia*, New York Mc Graw-Hill Book Co, 1931.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Sur un nouveau mode d'utilisation des centrifugeuses analytiques.* Note (*) de M. **René Cohen**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Principe. — La méthode proposée est fondée sur l'observation, à l'aide d'une lumière de longueur d'onde convenable, de la réaction enzymatique qui accompagne une couche mince de molécules d'enzyme se sédimentant dans une solution du substrat de la réaction. Elle n'est donc applicable qu'à des enzymes dont l'activité peut être mesurée directement par spectrophotométrie. La méthode permet alors de déterminer la constante de sédimentation de l'enzyme.

Mise en œuvre. — Pendant la centrifugation une couche liquide mince contenant l'enzyme est déposée sur la solution présente dans la cellule (il s'agit ici d'une cellule dite « à frontière synthétique »). La solution contient tous les autres composés, dont le substrat, qui participent à la réaction enzymatique. A tout instant la solution est alors divisée en deux régions situées de part et d'autre de la couche mince; l'une, que n'a pas encore atteint cette couche, qui ne contient que le substrat et dont le volume diminue avec le temps; l'autre, que la couche enzymatique a déjà traversé, qui contient donc le produit de la réaction et qui occupera finalement tout le volume de la solution. La sédimentation de la couche d'enzyme est ainsi accompagnée de la progression de la frontière entre ces deux régions. Cette frontière peut être aisément observée si substrat et produit de la réaction possèdent des coefficients d'extinction différents pour la lumière utilisée (*fig.* 1).

Il est bon de remarquer que la couche mince contiendra souvent trop peu d'enzyme pour pouvoir être observée directement.

Difficultés et précautions a observer. — Il faut prendre garde d'utiliser un excès d'enzyme, ce qui créerait (par suite de la réaction enzymatique) une variation de densité optique excédant les possibilités d'enregistrement du détecteur, émulsion photographique le plus souvent; on s'assurera aisément que l'inobservation de cette importante condition conduirait par l'effet de la diffusion de l'enzyme à des valeurs excessives de la constante de sédimentation.

Il faut par ailleurs disposer d'une source lumineuse d'intensité suffisante pour la longueur d'onde et le détecteur choisis. Comme source on peut utiliser un monochromateur [1]; on peut aussi, à l'aide de filtres, isoler une raie spectrale; le détecteur pourra être un photomultiplicateur [1] ou une émulsion photographique. On peut aussi associer une source de lumière blanche et une émulsion « en couleurs ».

Une difficulté inhérente à la méthode présentée ici provient de la diffusion des molécules du substrat et du produit de la réaction de part et d'autre

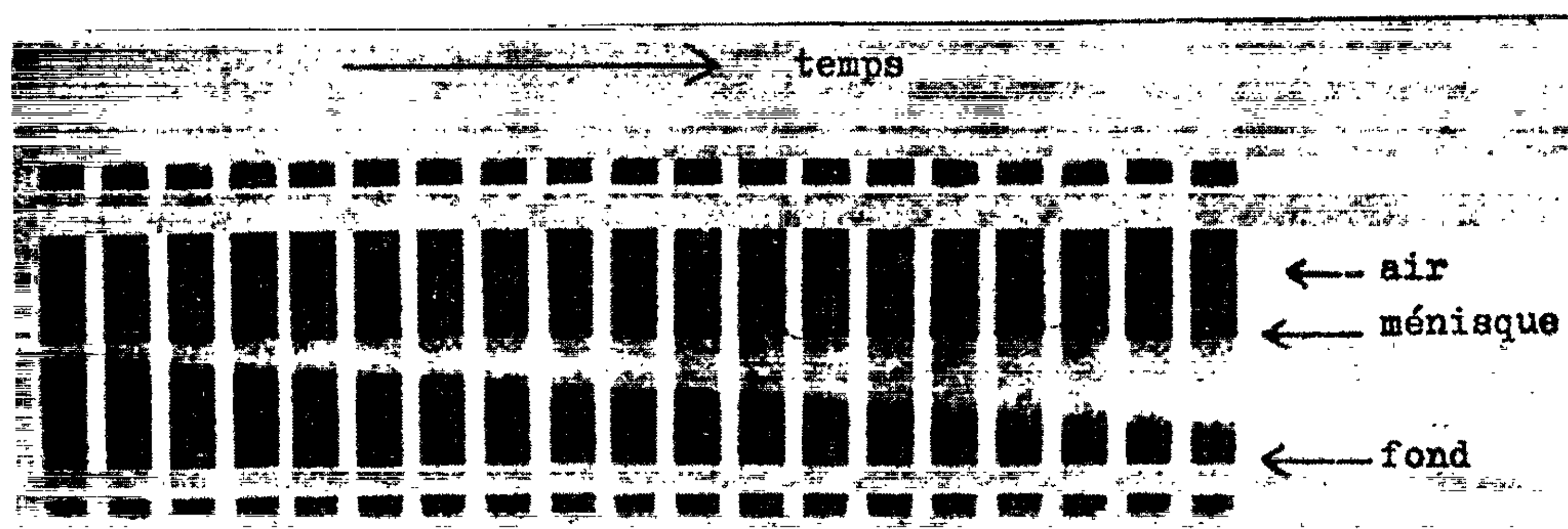
de la frontière. On réduit l'importance de cet effet en augmentant, par addition de saccharose, à la fois la viscosité de la solution et le gradient de concentration; la figure 1 montre cependant que, même en l'absence de saccharose, la frontière reste nette pendant toute la centrifugation.

On doit aussi tenir compte de facteur géométriques tels que la forme en secteur de la cellule; ces facteurs sont calculables.

Possibilités. — Cette méthode permet :

*a. l'étude d'enzymes contenues dans des préparations impures* ou même dans des extraits bruts : il suffit que la réaction observée soit spécifique;

*b. l'utilisation de quantités très faibles (souvent inférieures au microgramme) d'enzyme :* il suffit en effet que l'observation spectrophotométrique de la réaction soit possible;




Réaction étudiée : D-glucose-6-phosphate + $TPN^+ \rightleftharpoons$ 6-phospho-δ-gluconolactone + TPNH + $H^+$. Enzyme : glucose-6-phosphate déshydrogénase (produit Sigma). De tous les composés présents dans la cellule seul le TPNH absorbe la lumière utilisée ($\lambda$ = 3 340 Å, isolée par filtres). La cellule renferme 0,5 ml d'une solution de 0,1 M Tris (pH 7,7) contenant glucose-6-phosphate et TPN. Après le début de la centrifugation, on dépose sur cette solution 2 µl d'une autre solution contenant l'enzyme (moins de 1 µg en tout). Centrifugation effectuée à 59 780 t/mn et à 20,0°C. Les photos ont été prises avec une périodicité de 2 mn, la première (*à gauche*) 4 mn après dépôt de la couche mince d'enzyme. Ces photographies sont des négatifs : là où la lumière ($\lambda$ = 3 340 Å) est absorbée, la photographie présente une zone claire; une telle zone claire, contenant le TPNH, apparaît près du ménisque et gagne progressivement le fond de la cellule. La progression de la frontière de la zone claire révèle la sédimentation de la couche mince; cette dernière contient trop peu d'enzyme pour pouvoir être directement observée, surtout à $\lambda$ = 3 340 Å.

*c. l'observation des molécules d'enzyme pendant qu'elles opèrent :* la fraction du temps pendant laquelle une molécule d'enzyme est liée sous forme de complexe « enzyme-substrat » dépend de la concentration du substrat; en faisant varier ce paramètre il est donc possible de comparer les constantes de sédimentation de l'enzyme libre et de l'enzyme liée. D'une manière plus générale on doit pouvoir observer les modifications dont peut être l'objet une molécule d'enzyme sous l'effet de divers facteurs physiques ou chimiques et qui se traduisent par une modification de la valeur de la constante de sédimentation.

REMARQUES. — Dans certains cas la méthode présentée ici pourra être préférée à la centrifugation préparative en gradient de saccharose [2]; le choix dépendra de la précision désirée, de la rapidité requise pour l'expérimentation, de la quantité de produit disponible, etc. Par ailleurs, une amélioration ingénieuse vient d'être apportée à l'utilisation des cellules à « frontière synthétique » [3]; il sera désormais possible de ne déposer la couche mince qu'une fois atteinte la vitesse de centrifugation désirée; ceci permettra d'éliminer la diffusion de l'enzyme pendant la phase d'accélération du rotor et ainsi, de gagner en précision [4].

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) SUE HANLON, K. LAMERS, G. LAUTERBACH, R. JOHNSON et H. K. SCHACHMAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 99, 1962, p. 157; H. K. SCHACHMAN, L. GROPPER et F. PUTNEY, *Arch. Biochem. Biophys.*, 99, 1962, p. 175.

(2) R. BRITTEN et R. B. ROBERTS, *Science*, 131, 1960, p. 32.

(3) J. VINOGRAD, R. BRUNER, R. KENT et J. J. WEIGLE, Réunion de la *Biophysical Society* des 18-20 février 1963 à New-York, résumé MB 9.

(4) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de développement de la Recherche scientifique et de la National Science Foundation.

(*Laboratoire d'Enzymologie, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Dosimétrie des protons de* 152 MeV *avec une solution de bichromate de potassium* [1]. Note (*) de M^lle **Odette Bagno**, MM. **Claude Stephan** et **Paul Bonet-Maury**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La solution acide de bichromate de potassium constitue un bon dosimètre pour les radiations ionisantes dans le domaine de doses absorbées comprises entre 1 et $20.10^5$ rads; pour les protons de 152 MeV G = 0,81 ± 0,03.

Pour la dosimétrie des protons produits par le synchrocyclotron d'Orsay, nous avons utilisé divers systèmes chimiques dont on connaît déjà la réponse pour les rayonnements d'énergie plus faible, rayons X, etc. Il est nécessaire dans chaque cas de déterminer expérimentalement de façon précise le rendement G du système pour les protons utilisés; il faut donc connaître l'énergie cédée à la solution pendant l'irradiation, c'est-à-dire la dose absorbée (exprimée en rads, ou en électrons-volts).

D'après les courbes obtenues par Snyder et Neufeld [2], il apparaît nettement que, dans le cas de protons de 152 MeV, l'ionisation se fait essentiellement sur les électrons atomiques. La perte d'énergie moyenne d'un proton est donnée par la formule de Bethe :

$$-\frac{dT}{dx}=\frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2}\,\mathrm{NZ}\left[\ln\frac{2m_0 v^2}{\mathrm{I}}-\ln(1-\beta^2)-\beta^2\right],$$

où N est le nombre d'atomes par centimètre cube du milieu irradié, Z le numéro atomique, $m_0$ et $e$ sont respectivement la masse et la charge de l'électron, $ze$ est la charge de la particule incidente, $v$ sa vitesse.

Pour évaluer I le potentiel moyen d'excitation, nous avons utilisé la relation I (eV) = 13 Z proposée par Sternheimer [3] et basée sur les mesures expérimentales précises de Bichsel [4] et Burkig [5]. Cette relation n'est pas valable pour l'hydrogène, pour lequel on prendra I = 17,5 eV. Ce paramètre varie assez peu avec l'énergie [[6], [7]] pour qu'on puisse effectivement utiliser ces valeurs aux énergies que nous considérons ici. Nous n'avons pas tenu compte de l'effet de densité qui est négligeable pour des protons de 152 MeV.

Pour déterminer la dose absorbée par un composé nous avons appliqué la loi de Bragg sur l'additivité. On néglige ainsi les effets des liaisons électroniques dans la molécule, effets qui n'introduisent qu'une correction de quelques pour-cent apparaissant en logarithme. On obtient par cette méthode, les valeurs suivantes :

*Perte d'énergie dans l'eau* : 5,14 MeV/g.cm$^{-2}$ [avec les rayons $\gamma$ du $^{60}$Co, on trouve 4,2 MeV/g.cm$^{-2}$ [8]].

*Perte d'énergie dans un tissu mou* : 5,10 MeV/g.cm$^{-2}$. Pour ce dernier nous avons pris la composition proposée par Lea [9].

Nous avons utilisé ces valeurs pour mesurer la dose absorbée lors de l'irradiation d'animaux ([15]) et pour calculer le rendement G des solutions aqueuses, en considérant comme négligeable l'absorption par les corps dissous.

Nous avons étudié des solutions acides de $K_2Cr_2O_7$, $1.10^{-2}$ N dans $H_2SO_4$ 0,8 N. Soumise à des rayonnements ionisants, cette solution se décolore par réduction des ions $Cr^{VI}$ en $Cr^{III}$ ([10]).

Son spectre présente un maximum vers 350 mμ avec un coefficient d'extinction de 2 630. La mesure de la densité optique, pour cette longueur d'onde, permet de doser colorimétriquement la concentration en $Cr^{VI}$ et d'en déduire par différence, la quantité de $Cr^{III}$ produit par l'irradiation.

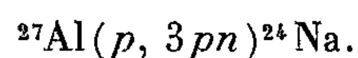
L'étude de ce système avec les rayons $\gamma$ du $^{60}Co$ ([11]) nous a permis de constater de bonnes qualité de stabilité, reproductibilité et linéarité. Pour ce rayonnement nous avons trouvé $G = 0{,}83$, en accord avec la valeur donnée par d'autres auteurs ([12]).

Pour l'irradiation avec les protons de 152 MeV, la solution est placée dans une cuve à section carrée, de 1 cm de côté; la hauteur de la solution soit 1,3 cm, correspond à un volume de 1,3 ml. La cuve est fixée dans un support placé à 42 cm de la fenêtre de sortie du faisceau du synchro-cyclotron.

Le faisceau est élargi et rendu uniforme par passage au travers d'un écran de plomb (épaisseur : 2 mm) situé contre la fenêtre du synchro-cyclotron. Au niveau de la solution, le débit de dose est de l'ordre de $2.10^5$ rad/mn.

Pour évaluer la contamination du faisceau de protons par les neutrons rapides diffusés, nous avons disposé des échantillons de la même solution, en dehors, mais à proximité du faisceau. L'absence de réduction du $Cr^{VI}$ nous fait admettre que la contamination peut être considérée comme négligeable.

Pour mesurer la dose absorbée par la solution $K_2Cr_2O_7$, on place sur la face antérieure de la cuve carrée, une feuille d'aluminium pur de 1/100 de millimètre d'épaisseur. Cette feuille a mêmes hauteur et largeur que la solution, c'est-à-dire même surface vis-à-vis des protons du faisceau. L'activité de la feuille est mesurée au bout d'un temps convenable (17 h) avec un compteur $4\pi$ et l'on en déduit la quantité de $^{24}Na$ formé par les protons dans l'aluminium, suivant la réaction



$$^{27}Al(p, 3pn)^{24}Na.$$

Connaissant sa section efficace soit 9,2 mb ([13]) on calcule le nombre total de protons traversant la feuille pendant la durée de l'irradiation ([14]). On en déduit alors la dose absorbée par la solution irradiée.

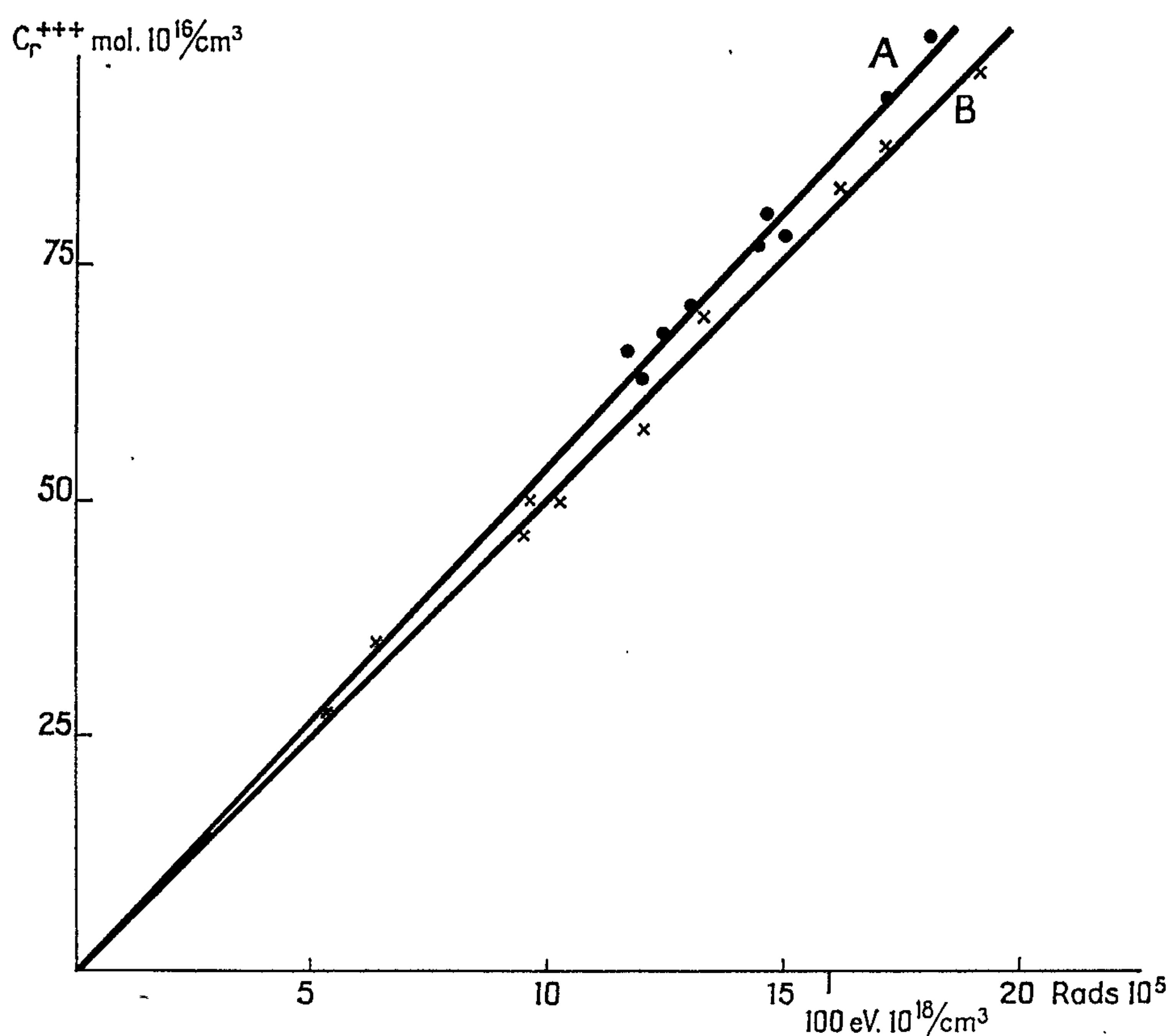
Nous avons obtenu, avec les protons, des résultats reproductibles, on constate une réponse linéaire dans le domaine exploré jusqu'à $19.10^5$ rad.

Ces expériences nous ont permis de mesurer pour les protons de 152 MeV; le rendement G du dosimètre à bichromate, soit $G = 0,81 \pm 0,03$ (en $Cr^{+++}$ pour 100 eV).

Cette valeur étant très voisine de celle trouvée pour les rayons γ du $^{60}Co$ on peut admettre que la radiolyse par les protons de 152 MeV s'effectue pour ce système suivant le schéma généralement admis et vérifié ([12]). Réduction par $H_2O_2$ et H (ou $HO_2$ en présence d'air) et oxydation par OH.

Soit

$$G(Cr^{+++}) = \frac{1}{3}(2G_{H_2O_2} + G_H - G_{OH}).$$




A : Irradiation par les rayons γ du $^{60}Co$
molécules $Cr^{+++}$. $10^{16}$/ml, apparues en fonction de la dose.
B : Irradiation par les protons
molécules $Cr^{+++}$. $10^{16}$/ml, apparues en fonction de la dose.

Il semble que les effets chimiques et biologiques des rayonnements de haute énergie ne diffèrent pas notablement de ceux des rayonnements d'énergie plus basse, produisant dans la matière traversée le même TEL ([15]).

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) Avec la collaboration technique d'Arlette Weill.

(2) N. S. SNYDER et J. NEUFELD, *Radiat. Research.*, 6, 1957, p. 167.

(3) R. M. STERNHEIMER, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 137.

(4) H. BICHSEL, R. F. MOZLEY et W. A. ARON, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1788.
(5) V. C. BURKIG et K. R. MACKENSIE, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 848.
(6) S. K. ALLISON et S. D. WARSHAM, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 779.
(7) J. LINDKARD et M. SHARFF, *Kgl. Danske Videnskab Selkob Mat. Phys. Medd.*, 27, 1953, p. 15.
(8) A. J. SWALLOW, *Rad. Atom. Chem. Of Organic Compounds*, Pergamon Press, 1960, p. 11.
(9) D. C. LEA, *Actions of Radiations on Living Cells*, Cambridge University, 1955, p. 7.
(10) FRICKE et BROWNSCOMBE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2358; M. LEFORT, P. RADHAKRISHNA et M. HAISSINSKY, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 485; M. LEFORT, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 624; SWORSKI, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 823.
(11) Avec la source du Laboratoire Joliot-Curie, mise à notre disposition par M. Lefort
(12) M. LEFORT et M. LEDERER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2458.
(13) N'GUYEN LONG DEN, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1961.
(14) Avec le dispositif expérimental utilisé, les neutrons produits par le passage des protons dans la cuve peuvent également donner naissance à du $^{24}Na$ dans la feuille d'aluminium; mais d'autre part une partie du $^{24}Na$ formé est projeté hors de la feuille par effet de recul. Nous avons mesuré séparément ces deux effets, qui représentent quelques pour-cent de l'activité mesurée et constaté qu'ils se compensent pratiquement.
(15) P. BONET-MAURY, A. DEYSINE, M. FRILLEY et C. STEPHAN, *Comptes rendus*, 251, 1961, p. 3087.

*(Laboratoire Joliot Curie de Physique Nucléaire, Orsay, B. P. nº 1, Seine-et-Oise).*

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des sucres sur l'hydrolyse trypsique de la β-lactoglobuline A.* Note (*) de Mme **Jenny Clément-Métral**, Mlle **Jeannine Yon** et M. **Jean Trémolières**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Mise en évidence d'une inhibition par le D-glucose et le saccharose d'un type apparemment non compétitif de la protéolyse trypsique de la β-lactoglobuline A, à pH 7 et 35°C. Détermination de la constante apparente d'inhibition.

Ce travail a été entrepris dans le cadre d'une étude sur l'action des amidons et de leurs dérivés, sur la protéolyse trypsique. L'existence d'inhibiteurs protéiques de la trypsine dans les céréales a pû être démontrée [1]. Il semblait, d'autre part, que les amidons interféraient avec la réaction en fixant les produits d'hydrolyse. Il était donc intéressant d'étudier l'action des sucres de plus faible poids moléculaire et solubles dans le milieu réactionnel.

Par ailleurs, différents auteurs [[2] à [9]] ont étudié respectivement l'influence des sels sur la réaction de la protéolyse et celle des acides gras et des sucres sur la dénaturation des protéines par la chaleur. Ils ont conclu que, soit les sucres et les acides gras, soit les sels à différentes concentrations ont pour effet de renforcer la structure native des protéines.

Nous avons suivi la cinétique de protéolyse par la méthode potentiométrique continue à pH constant [[10], [11]], utilisant comme substrat la β-lactoglobuline A cristallisée selon Ogston et Cecil [12], comme enzyme la trypsine Worthington cristallisée, après dialyse exhaustive contre HCl N/100. Les solutions d'enzyme et de substrat sont préparées extemporanément et leurs concentrations mesurées par leur densité optique à 280 mμ, en prenant pour coefficient d'extinction :

$$\varepsilon \begin{cases} 1\ \text{mg/ml} = 0{,}96 \text{ pour la } \beta\text{-lactoglobuline A} \\ 1\ \text{cm} \quad = 1{,}58 \text{ pour la trypsine} \end{cases}$$

Les expériences sont faites à pH 7 et 35°C.

*Résultats.* — *a.* La figure 1 représente les vitesses initiales de la réaction exprimées en microlitres de NaOH N/100 par millilitre de solution par minute pour un 1 mg par millilitre de trypsine pour différentes concentrations de saccharose. Elles sont définies par l'expression bien connue de Michaelis et Menten :

$$v_0 = \frac{k_s e S_0}{K_m + S_0}$$

d'après le schéma :



$$E + S \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \overset{k_s}{\rightarrow} E + P,$$

où E représente l'enzyme, S le substrat, P les produits de la réaction,

$k_1$, $k'_1$, $k_s$ les constantes de vitesse, $e$ la concentration totale de E, $S_0$ la concentration initiale du substrat, $K_m$ la constante de Michaelis,

$$K_m = \frac{k'_1 + k_s}{k_1}.$$

La présence de saccharose entraîne donc une inhibition de la réaction : le glucose a également un effet inhibiteur pour des concentrations différentes.

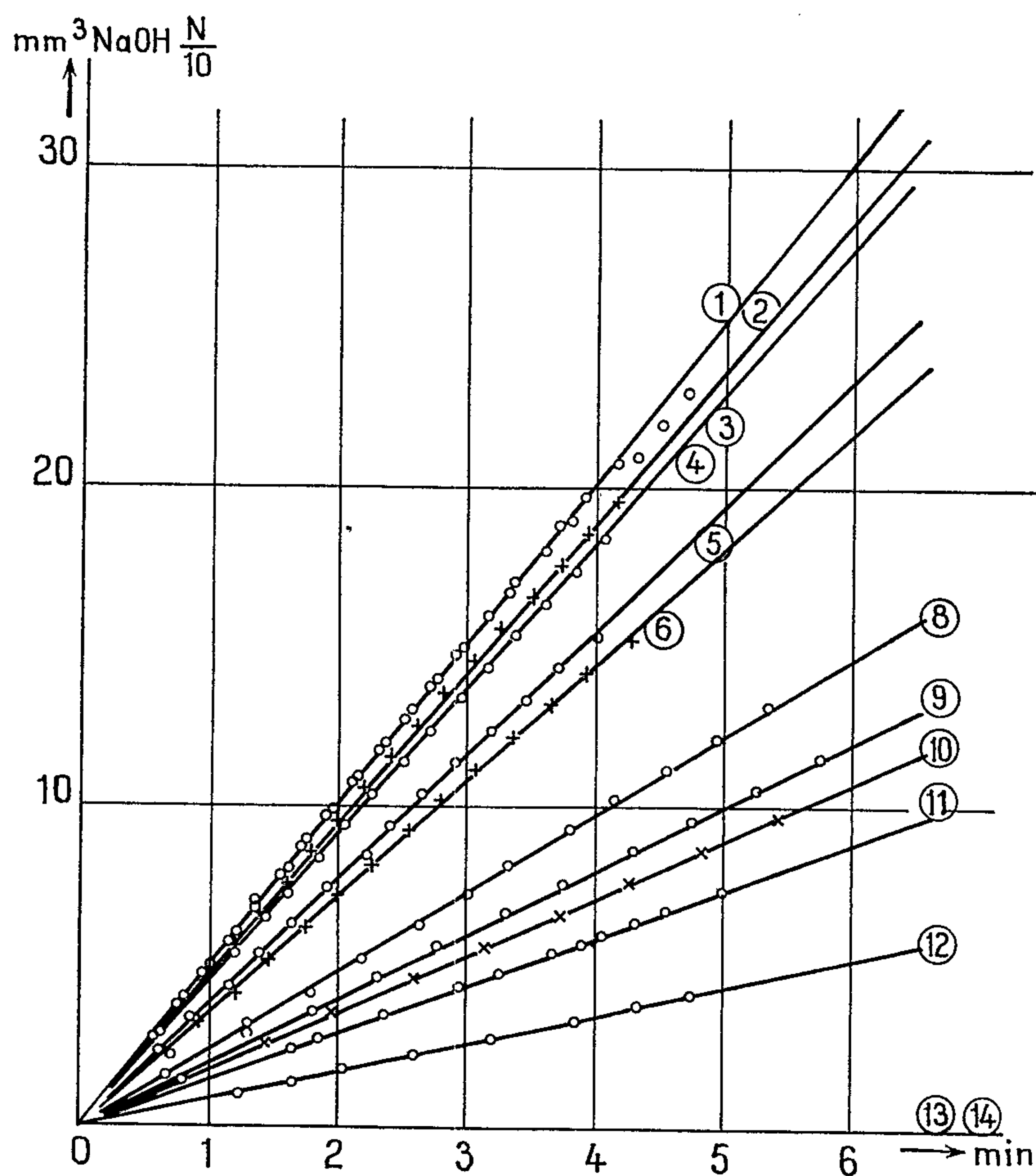



Fig. 1.

1. β-lactoglobuline seule 61,68 mg ~ 6,04 mg/ml;
2. » » + saccharose 0,2 M;
3. » » + » 0,25 M;
4. » » + » 0,30 M;
5. » » + » 0,45 M;
6. » » + » 0,5 M;
8. » » + » 0,7 M;
9. » » + » 0,8 M;
10. » » + » 0,9 M;
11. » » + » 1,0 M;
12. » » + » 1,2 M;
13. » » + » 1,5 M;
14. » » + » 1,74 M.

*b*. Nous avons cherché à définir la nature de cette inhibition en supposant que l'action porte sur le substrat. On montre facilement que la forme des équations est la même que l'action de l'inhibiteur s'exerce sur l'enzyme ou sur le substrat. On obtient finalement dans la représentation d'Eadie :

$$v'_0 = \frac{k_s e}{1 + \frac{I}{K_i}} - K_m \frac{v'_0}{S_0} = \frac{V_m}{1 + \frac{I}{K_i}} - K_m \frac{v'_0}{S_0},$$

où $v'_0$ est la vitesse initiale en présence d'inhibiteur, I la concentration initiale de ce dernier et $K_i$ la constante de dissociation du complexe substrat-inhibiteur.

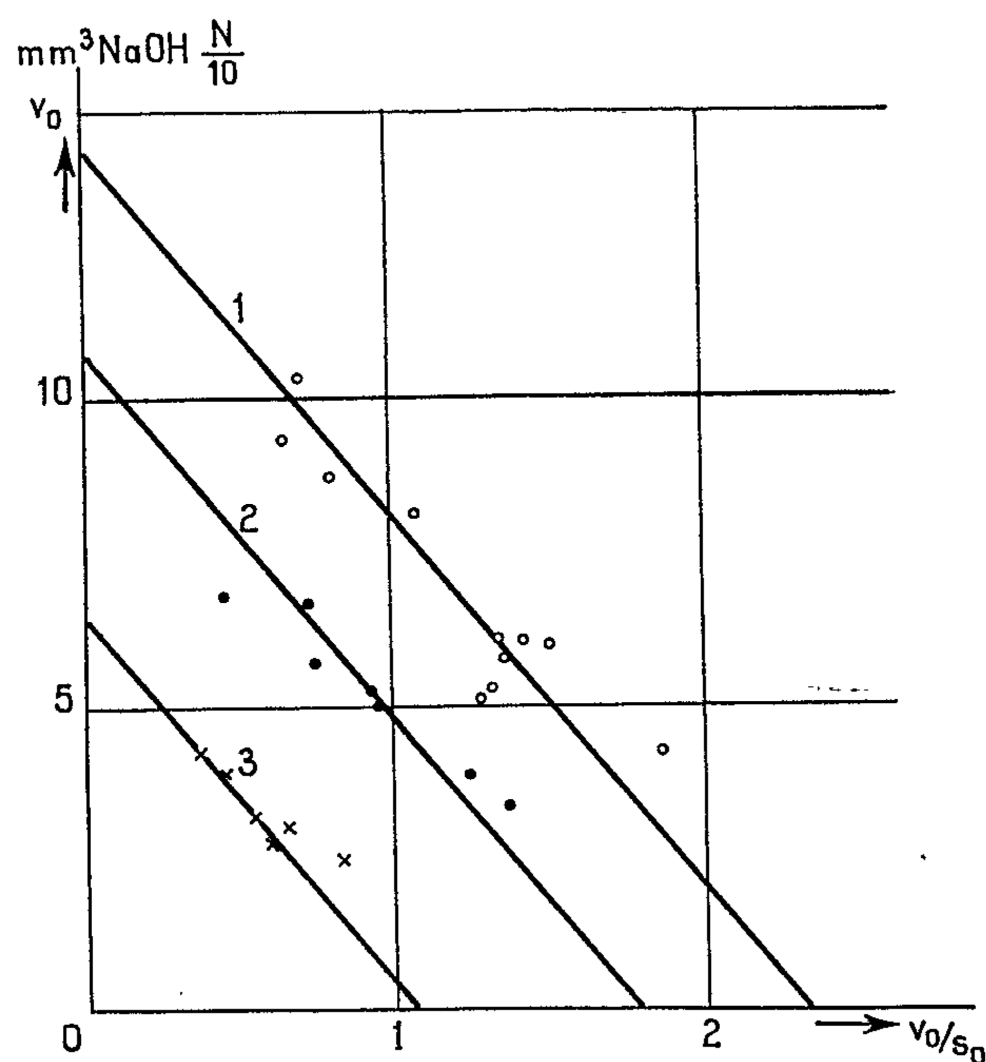



Fig. 2.

1. β-lactoglobuline seule;
2. » » + saccharose 0,45 M;
3. » » + » 0,8 M.

En absence d'inhibiteur, on a

$$v_0 = V_m - K_m \frac{v_0}{S_0}.$$

La figure 2 exprime $v_0$ ou $v'_0$ en fonction de $v_0/S_0$ ou $v'_0/S_0$ c'est-à-dire les vitesses initiales en absence ou en présence d'inhibiteur.

Les concentrations de substrat initial varient de 2 à 20 mg/ml. Nous voyons que $K_m$ reste inchangé alors que $V_m$ diminue en présence de saccharose.

On obtient pour $K_m$ : 6 mg/ml soit $1,7.10^{-4}$ M, valeur identique à celle qui avait été déterminée antérieurement en absence de sucre. Donc l'inhibition est apparemment du type non compétitif.

c. La figure 3 représente $v'_0$ en fonction de l'inverse du logarithme de la concentration de l'inhibiteur. La valeur de I pour laquelle $v'_0$ est égale à $v_0/2$ donne $K_i$ en supposant, ce qui est vraisemblable, que l'action du saccharose sur le substrat est réversible.

La constante apparente d'inhibition $K_i = 239$ mg/ml soit 0,70 M.

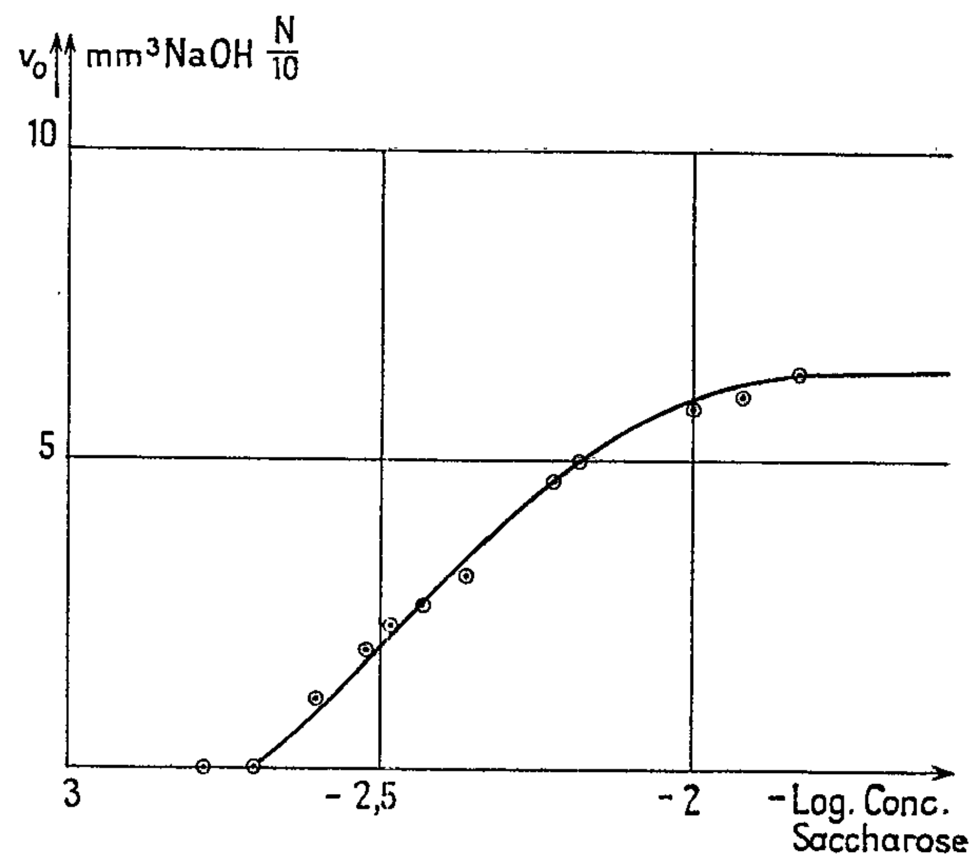



Fig. 3.

*Conclusion.* — 1° Le saccharose et le glucose inhibent la protéolyse trypsique de la β-lactoglobuline A. La présence de saccharose dans le milieu reste sans effet sur l'affinité de l'enzyme pour son substrat (comme dans le cas des fortes concentrations de sels).

Toutefois, la valeur de $V_m$ (ou $k_s$) diminue en fonction de la concentration de saccharose avec un demi-effet pour (I) = 0,70 M.

2° Cette inhibition est apparemment de type non compétitif.

3° La constante apparente d'inhibition du saccharose est de 0,70 M.

(*) Séance du 18 mars 1963.

(1) J. LAPORTE et J. TRÉMOLIÈRES, *C. R. Soc. Biol.*, 156, n° 7, 1962, p. 1261.
(2) J. YON, *Biochim. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 111.
(3) J. YON, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 75.
(4) J. YON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 379.
(5) J. GRAAE et J. YON, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 333.
(6) C. R. HARDT, I. F. HUDDELSON et C. D. BALL, *J. Biol. Chem.*, 163, 1946, p. 211.
(7) C. D. BALL, C. R. HARDT et W. J. DUDDLES, *J. Biol. Chem.*, 151, 1943, p. 163.
(8) P. D. BOYER, F. G. LUM, G. A. BALLOU, J. M. LUCK et R. G. RICE, *J. Biol. Chem.*, 162, 1946, p. 181.
(9) E. L. DUFFAN et J. M. LUCK, *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 205.
(10) S. G. WALEY et J. WATSON, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 328.
(11) J. YON, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1163.
(13) A. G. OGSTON et R. CECIL, *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 33.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences, Paris et Laboratoire de Nutrition humaine de l'Institut National d'Hygiène, Hôpital Bichat, Paris.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du scatole sur la prolifération des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Bouriquet**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le scatole agit tantôt en synergie, tantôt en antagonisme avec l'acide indolylacétique; il peut donc être considéré comme un « effecteur » auxinique.

Au cours de recherches réalisées sur les racines de *Lens culinaris*, Pilet [3] a signalé que le scatole était un inhibiteur de l'allongement des racines de Lentille. En associant ce composé à l'acide indolylacétique (A. I. A.), il est antagoniste de l'auxine au début du traitement, mais se comporte comme un synergiste si l'action est prolongée.

Toutefois, dans le test utilisé par Pilet, l'A. I. A. provoque essentiellement l'inhibition de l'allongement des racines et l'on pouvait se demander si le comportement du scatole était identique quand l'action de l'auxine s'exerçait sur la prolifération cellulaire.

Il paraissait donc intéressant d'étudier l'action exercée par le scatole sur la prolifération des tissus végétaux cultivés *in vitro* en présence de différentes doses d'A. I. A. Pour cela j'ai eu recours à des tissus sains de Carotte et de Scorsonère ainsi qu'à des tissus tumoraux (crown-gall) de Scorsonère.

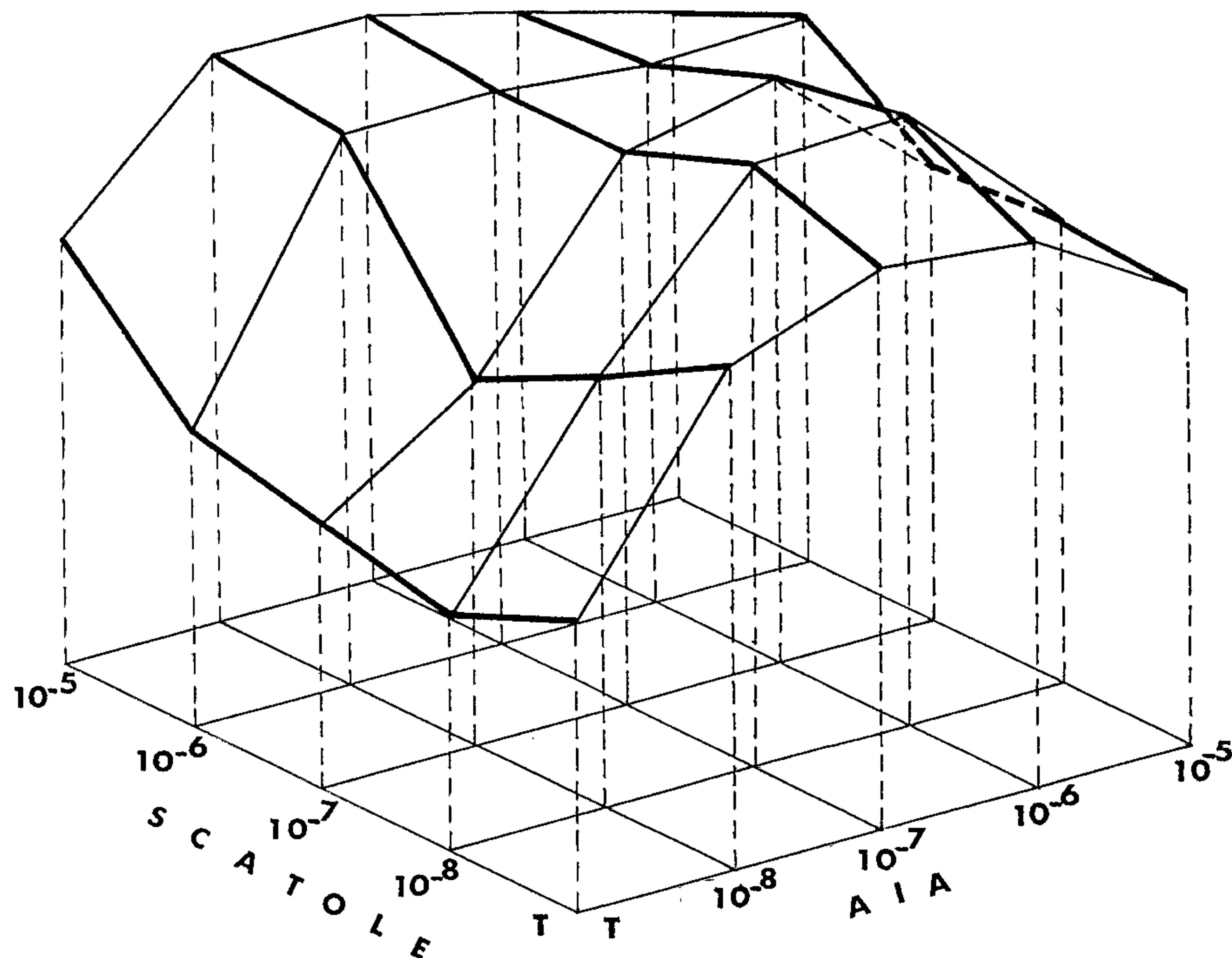



Fig. 1. — Action conjuguée de l'acide indolylacétique (A. I. A.) et du scatole sur la prolifération des tissus de Carotte.

1. *Tissus de Carotte :* — Les tissus de la souche de Carotte isolée par Gautheret en 1937, sont capables de proliférer spontanément si on les cultive sur un milieu contenant seulement les sels minéraux de la solution de Heller et 3 % de glucose. Toutefois en présence d'A. I. A. leur prolifération est considérablement exaltée jusqu'à $10^{-7}$ g/ml, qui est la concentration optimale au-delà de laquelle la prolifération est moins importante, car la toxicité de l'auxine commence à se manifester.

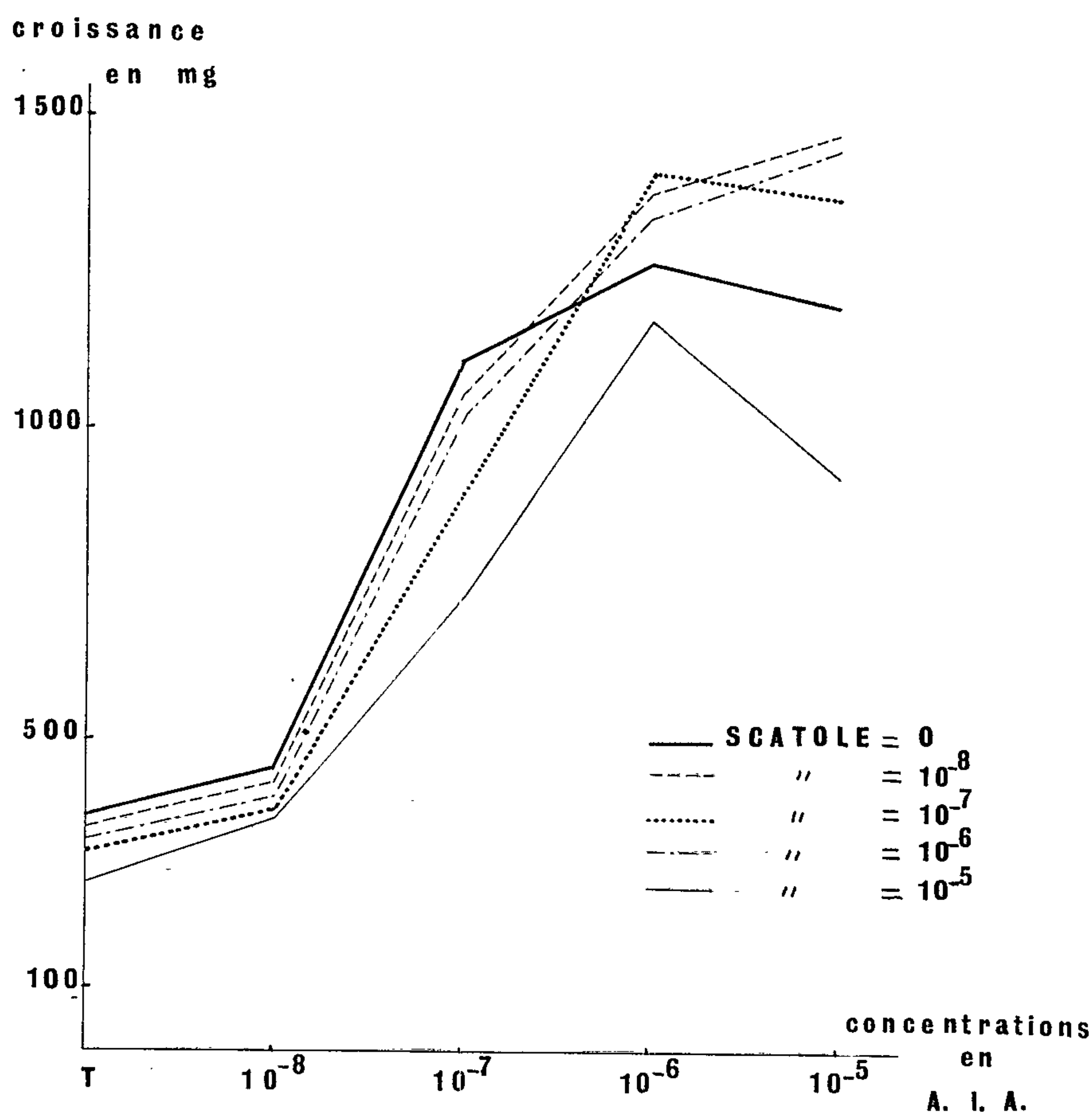



Fig. 2. — Action conjuguée de l'acide indolylacétique (A. I. A.) et du scatole sur la prolifération des tissus normaux de Scorsonère.

Si l'on remplace l'auxine par du scatole (*fig.* 1), ce dernier stimule la prolifération à $10^{-6}$ et $10^{-5}$, mais son action reste faible puisqu'elle est légèrement inférieure à celle produite par $10^{-8}$ d'A. I. A. Si à $10^{-8}$ d'A.I.A. (dose suboptimale) on ajoute $10^{-8}$ ou $10^{-7}$ de scatole, la stimulation produite normalement par l'auxine est réduite; elle est au contraire renforcée par $10^{-6}$ ou $10^{-5}$ de scatole.

Le scatole ne modifie pas de façon significative l'action de l'A. I. A. à $10^{-7}$ (concentration optimale), par contre il réduit considérablement la toxicité de ce dernier aux doses supra-optimales.

Ainsi, tout se passe comme si de faibles doses de scatole ($10^{-8}$, $10^{-7}$) déplaçaient la courbe d'acitivité ee l'A. I. A. vers les fortes concentrations; il se comporterait donc comme un antagoniste de l'auxine : $10^{-6}$ et $10^{-5}$ de scatole déplaçant la même courbe vers les concentrations plus faibles, comme un synergiste. Ainsi selon la dose utilisée, le scatole se comporte tantôt comme un antagoniste, tantôt comme un synergiste, il peut être considéré, comme l'a fait Pilet, comme un « effecteur » auxinique.

2. *Tissus d'une souche normale de Scorsonère.* — Les tissus sains de Scorsonère se comportent comme ceux de Carotte vis-à-vis des facteurs phytohormonaux; leur sensibilité est cependant un peu moins grande,

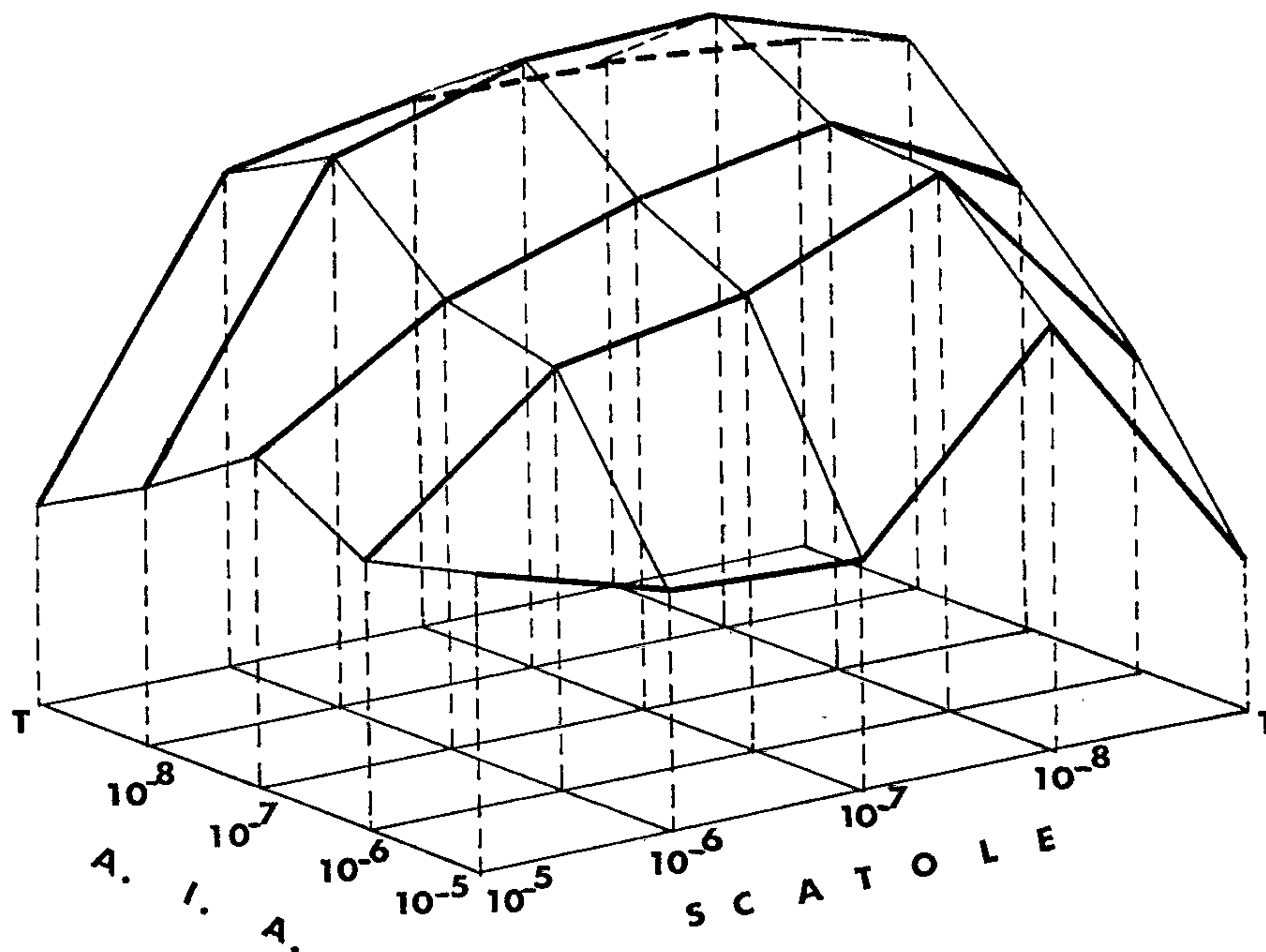



Fig. 3. — Action conjuguée de l'acide indolylacétique (A. I. A.) et du scatole sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scosonère.

en effet à l'égard de $10^{-8}$ d'A. I. A. la stimulation est relativement faible, elle est maximale avec $10^{-6}$, au-delà de cette concentration, l'A. I. A. devient toxique.

Le scatole est sans action sur la prolifération des tissus de Scorsonère, il ne modifie pas l'effet produit par $10^{-8}$ d'A. I. A., mais réduit celui exercé par $10^{-7}$ d'auxine, d'autant plus que sa concentration est plus élevée. L'effet favorisant qu'il exerce en présence de la dose optimale d'A. I. A. n'est pas statistiquement significatif, mais il supprime de façon très notable la toxicité qui commence à se manifester en présence de $10^{-5}$ d'A.I.A. (*fig.* 2).

Ainsi le scatole se comporte vis-à-vis des tissus normaux de Scorsonère comme un antagoniste d'auxine. Il est possible que les effets synergiques

observés avec les tissus de Carotte ne se manifestent pas par suite de la moins grande sensibilité des tissus de Scorsonère.

3. *Tissus de crown-gall de Scorsonère.* — Les tissus de crown-gall de Scorsonère sont autotrophes vis-à-vis de l'auxine dont le seul effet est de ralentir la croissance de façon d'autant plus marquée que la concentration utilisée est plus élevée. Toutefois, lorsque ces tissus proviennent d'explantats prélevés sur des colonies agées, leur croissance peut être légèrement stimulée par l'A. I. A. [(1), (2)]. La croissance des tissus utilisés pour cette expérience semble légèrement stimulée par $10^{-8}$ d'A. I. A. toutefois cette stimulation n'est pas statistiquement significative.

Le scatole seul est pratiquement sans action sur la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère, il manifeste seulement une toxicité marquée aux concentrations supérieures à $10^{-5}$ (*fig.* 3). D'autre part il agit en synergie avec $10^{-8}$ d'auxine et stimule alors nettement la prolifération des tissus tumoraux. Par contre il masque plus ou moins complètement la toxicité de l'A. I. A. aux doses élevées. Réciproquement, l'A. I. A. réduit de façon notable la toxicité du scatole à $10^{-5}$.

Ainsi, le scatole peut encore, dans le cas des tissus de crown-gall de Scorsonère, être considéré comme un « effecteur » auxinique.

(*) Séance du 25 février 1963.

(1) R. Bouriquet, *Rev. cyt. biol. végét.*, 21, 1960, p. 93-326.

(2) D. Paris et L. Duhamet, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2023.

(3) P. E. Pilet et J. Bonhôte, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2098.

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Transfert électronique entre DNA ou entre RNA de structures chimiques légèrement différentes.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'addition d'un halogène au sommet 5 d'une pyrimidine rend le RNA ainsi modifié « donneur » sur un DNA ou un RNA normal. C'est ainsi que FU et FO peuvent empêcher le dédoublement du DNA. L'addition de $CH_3$ sur la cytosine rend le DNA du phage $T_2$ « accepteur » par rapport au DNA du *E. coli*. C'est ce qui peut provoquer la formation du DNA du phage aux dépens du DNA de la bactérie.

Dans deux Notes précédentes [1], il a été montré, à l'aide du calcul des niveaux d'énergie des électrons mobiles, que dans certaines conditions il existe une bande passante (zone de Brillouin) dans les polynucléotides. Cette bande de conductien permet la résonance le long de l'axe de la molécule de DNA ou de RNA par transfert de paire d'électrons entre les molécules des plans successifs purine-pyrimidine. Cette résonance favorise la copolymérisation.

De plus, un transfert d'électrons peut s'établir entre des plans purine-pyrimidine de deux DNA différents ou d'un DNA et un RNA voisins. Pour cela, il faut que le plus haut niveau occupé du « donneur » se trouve juste au-dessus du plus bas niveau libre de « l'accepteur ». Il ne se forme pourtant pas là de bande de conduction, car les électrons transférés restent, en général, sur la molécule plan purine-pyrimidine « accepteur » au lieu de résoner sur tous les plans purine-pyrimidine de la molécule à laquelle appartient ce plan. Cette paire d'électrons « donnés » peut cependant servir de liaison $\pi$ entre les plans purine-pyrimidine « donneur » et « accepteur ».

De ce transfert électronique, il s'ensuit une redistribution des charges sur les atomes du « donneur » et de « l'accepteur ».

Le « donneur » à la suite de la perte de deux électrons peut, suivant les atomes particulièrement « déchargés » : 1° soit se dédoubler si ce sont les atomes de liaison entre purine et pyrimide; 2° soit se scinder dans le sens vertical si ce sont les atomes N qui lient la pyrimidine et la purine aux sucres.

*Remarque.* — Pour que de telles interactions soient possibles *in vivo*, il faudrait qu'auparavant les nucléotides soient dépourvues de la partie protéinique qui les protège de façon qu'il n'y ait pas d'écran entre les deux DNA ou le DNA et le RNA qui doivent interagir.

*Transfert intra-RNA.* — Les cellules cancéreuses utilisent l'uracile d'une manière préférentielle. Peut-être est-ce dû à ce que le RNA étant « accepteur » par rapport au DNA, oblige ce dernier, dont deux atomes sont particulièrement devenus positifs, à se scinder plus rapidement que normalement. D'où, suivant un métabolisme anormal, accéléré, formation plus rapide de RNA.

Par contre, en substituant à l'uracile des dérivés tels que le 5-fluoro-uracile (FU) ou l'acide 5-fluoro-orotique (FO), on peut inhiber la prolifération des cellules de certaines tumeurs cancéreuses ([2]). L'étude de la structure électronique de A-FU a été faite ([1]). Elle montre que le RNA contenant l'atome d'halogène est « donneur » sur le DNA normal, au lieu d'être « accepteur » comme le RNA normal. Il ne provoque donc pas la scission du DNA.

L'acide 5-fluoro-orotique est moins actif comme carcinostatique que le 5-fluoro-uracile, mais il est néanmoins intéressant de savoir si, du point de vue électronique, il agit dans le même sens.

Le calcul des niveaux d'énergie des électrons libres a été fait sur un RNA contenant des plans adénine-acide-5-fluoro-orotique (A-FO) alternant avec des plans guanine-cytosine.

*Adénine-acide 5-fluoro-orotique :*

Niveaux occupés : 6,1509; 3,8223; 3,6790; 3,6487; 3,4339; 2,8760; 2,8390; 2,4668; 2,3101; 1,6193; 1,2407.

Plus bas niveau libre : 0,9704.

*Guanine-cytosine :*

Plus haut niveau occupé : 1,3209.

Plus bas niveau libre : 1,1785.

Dans le RNA formé de FO et GC alternant il n'y a pas de bande de conduction. Quelles sont les relations possibles entre le $RNA_{FO}$ et le DNA normal ?

*Adénine-thymine*, dans le DNA normal :

Plus haut niveau occupé : 1,6295.

Plus bas niveau libre : 1,2410.

Le plus haut niveau occupé (1,2407) de l'A-FO est sensiblement à la même hauteur que le plus bas niveau libre (1,2410) de l'AT. Le DNA normal est devenu « accepteur » vis-à-vis du $RNA_{FO}$ au lieu d'être « donneur » comme il l'est sur le RNA normal. En présence de $RNA_{FO}$, le DNA normal ne perd plus alors la paire d'électrons qui entraîne sa scission provoquée, comme peut le faire le RNA normal. Le $RNA_{FO}$ ne provoque donc pas la mitose et c'est peut-être à quoi est dû son effet carcinostatique. Il est cependant moins « donneur » que FU, donc sans doute pour cela moins actif.

Mais sans pénétrer à l'intérieur du noyau comme il vient d'être supposé, y a-t-il une interaction entre $RNA_{FO}$ et le RNA normal dans le cytoplasme ?

*Adénine-uracile* dans le RNA normal :

Plus haut niveau occupé : 1,7709.

Plus bas niveau libre : 1,2534.

On voit, d'après ces niveaux d'énergie, que A-FO a son plus haut niveau occupé (1,2407) au-dessus du plus bas niveau libre (1,2534) de l'adénine-uracile du RNA normal, d'où FO est « donneur » sur le RNA normal. Celui-ci reçoit la paire d'électrons dans le niveau libre 1,2534 (de AU), qui devient alors son plus haut niveau occupé (PHNO). Son plus bas

niveau libre (PBNL) est alors de 0,9853 trop élevé pour recevoir une paire d'électrons du PHNO (1,6285) de AT ou du PHNO (1,3209) de GC. Le RNA « surchargé » ne peut plus être accepteur d'une paire d'électrons du DNA normal, donc ne peut plus provoquer la scission de ce DNA.

*Transfert intra-DNA.* — Certains bactériophages tels que $T_2$, qui infectent le *E. coli*, ne possèdent pas de RNA et ont un DNA où la 5-méthylcytosine remplace la cytosine [3]. Or ce DNA à méthylcytosine (CM) impose sa structure dans le métabolisme de la bactérie infectée.

A l'état libre dans le noyau il n'est pas possible que l'interaction électronique entre $DNA_{bactérie}$ et $DNA_{phage}$ soit responsable de ce fait, d'autant que, normalement, le DNA est protégé par l'histone. Or pour que *théoriquement* un transfert électronique se produise entre $DNA_{phage}$ et $DNA_{bactérie}$, il faut que les deux DNA soient très proches l'un de l'autre et que les plans pyrine-pyrimidine de l'un soient dans le prolongement ou parallèlement à ceux de l'autre. Dans le cas des phages, il est possible que les conditions requises soient remplies. En effet, le $DNA_{prophage}$ s'incorpore dans un emplacement déterminé du chromosome de la bactérie [4]. Emplacement sans doute réservé normalement au DNA de la bactérie. De plus, on sait [5] que le DNA du phage en se polymérisant contient certains fragments de DNA de la bactérie hôte. On peut donc penser que $DNA_{bactérie}$ et $DNA_{prophage}$ doivent être au voisinage l'un de l'autre dans le chromosome. Que, de plus, le $DNA_{bactérie}$ ayant été fragmenté, chaque complexe purine-pyrimidine possède alors tous ses électrons mobiles résonant dans un plan perpendiculaire au plan des atomes situés dans le plan purine-pyrimidine. De ce fait, les niveaux d'énergie sont occupés normalement.

On a alors :

| | DNA (bactérie). | | DNA (prophage). |
|---|---|---|---|
| | AT. | GC. | GMC. |
| Plus haut niveau occupé............ | 1,2410 | 1,1785 | 1,3217 |
| Plus bas niveau libre............... | 1,2239 | 0,9971 | 1,3026 |

On voit que le $DNA_{bactérie}$ peut « donner » une paire d'électrons au $DNA_{prophage}$ par transfert du PHNO (1,2410) de AT sur le PBNL (1,3026) de GMC.

Ce transfert peut provoquer la dissociation du $DNA_{bactérie}$ et la paire d'électrons « donnée » sur un niveau du $DNA_{prophage}$ peut servir de liaison $\pi$ entre AT provenant de la bactérie et G-MC du phage.

*Discussion.* — Dans le DNA de la bactérie, les plans purine-pyrimidine AT et GC alternent selon une séquence qui est telle que $[(A+T)/(G+C)] = 1$. Pour que le DNA du prophage (après dissociation du phage) puisse s'incorporer dans le même « site » du chromosome que le DNA de la bactérie, il doit présenter une séquence analogue : $[(A+T)/(G+MC)] = 1$. Or, d'après les résultats de calcul, il semble que AT provenant du DNA de la bactérie doit se lier au G-MC du DNA du prophage. Comme celui-ci

contenait autant de plans AT que de plans GMC, le DNA du phage formé à l'aide du DNA du prophage et du AT provenant du DNA de la bactérie doit donner une séquence où il entre deux plans pyrine-pyrimidine du prophage pour un du DNA de la bactérie hôte. La séquence du $DNA_{phage}$ est alors : $[(A + T)/(G + MC)] = 2$.

On ne connaît pas expérimentalement la séquence dans le $DNA_{prophage}$. Mais la séquence trouvée pour le $DNA_{phage}$ est en accord avec les nombres donnés pour les DNA synthétisés enzymatiquement ([6]).

Évidemment, ce transfert électronique à l'intérieur du chromosome de l'hôte infecté ne peut expliquer complètement la formation du phage puisqu'il se produit simultanément la synthèse du « beignet » protéique dans lequel va se réfugier le DNA du phage. Mais l'étude théorique explique le fait qu'il n'y ait pas multiplication du phage par division du $DNA_{phage}$, mais synthèse du $DNA_{phage}$ à partir des éléments du prophage et d'une partie des éléments du DNA de la bactérie infectée.

L'étude théorique permet aussi de comprendre pourquoi, en l'absence d'un des acides nucléique DNA ou RNA, un être vivant ne peut se reproduire. Il lui faut pour se multiplier infecter un hôte qui lui fournit : 1° soit l'acide nucléique qui lui manque; 2° soit le même acide nucléique modifié à un des sommets, donc de structure électronique différente, pour que l'un soit « donneur » et l'autre « accepteur ».

Il semble qu'il y ait pour initier toute multiplication cellulaire, un transfert électronique intra-acides nucléiques.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) A. Goudot, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3420; 256, 1963, p. 1776.

*Erratum* : Dans ces deux Notes, il a été écrit par erreur *guanidine* au lieu de *guanine*, alors que la figure II indique bien la guanine.

(2) G. Deysson et R. Truhaut, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44. 1962, p. 613.

(3) P. Lépine, *Problèmes d'organisation et de fonctions chez les bactéries et les virus*, Masson, Paris, 1958.

(4) P. Nicolle, *Rev. Pathol. gén. et Physiol. Clin.*, n° 692, 1957, p. 1501-1516.

(5) R. C. Williams, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 234.

(6) A. Kornberg, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 1959, p. 207.

CHIMIE BIOLOGIQUE ANALYTIQUE. — *Séparation chromatographique des dinitrophénylaminoacides dicarboxyliques sur papier imprégné d'un sel d'acide faible.* Note (*) de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Gisèle Sarrazin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une méthode chromatographique applicable à 5-200 mμmoles de substance et permettant de séparer les trois DNP-aminoacides dicarboxyliques éthérosolubles dérivant des acides aspartique, glutamique et de la S-carboxyméthylcystéine, est décrite. Le procédé est basé sur la chromatographie de partage sur papier imprégné d'un sel dont l'anion est celui de l'acide qui acidifie la phase mobile.

Si la plupart des méthodes [(1), (2), (3), (4)] proposées pour l'analyse chromatographique sur papier des dinitrophénylaminoacides (5) permettent de séparer sous formes de taches bien définies la majorité de ceux-ci, les taches des DNP-aminoacides dicarboxyliques, éthérosolubles (acide DNP-aspartique = DNP Asp, acide DNP-glutamique = DNP Glu, DNPS-carboxyméthylcystéine = DNP CySCM) sont généralement confluentes. Nous nous proposons de présenter ici une méthode permettant de séparer ces trois DNP-aminoacides sous forme de taches extrêmement bien délimitées. Pour obtenir ce résultat, nous avons utilisé un procédé basé sur la technique chromatographique développée par nous pour la chromatographie des alcaloïdes [(6), (7)] et utilisant un papier imprégné par un sel dont l'anion est celui de l'acide qui acidifie la phase solvante mobile.

Le procédé employé consiste à utiliser une feuille de papier préalablement imprégnée d'une solution (0,2-0,5 M) d'un sel d'acide faible (acétate, benzoate, formiate ou salicylate de sodium ou de potassium), essorée entre feuilles de papier filtre, puis séchée (12 h, 22°C). Le chromatogramme est développé avec une phase mobile constituée d'un alcool additionné d'acide (acétique, benzoïque, formique ou salicylique) juste saturé en eau (tableau I). La séparation des trois DNP-aminoacides ne peut être obtenue que si un acide convenable est présent dans la phase mobile tandis qu'un sel imprègne le papier; la présence simultanée d'acide et de sel est essentielle. Le pH de la phase aqueuse stationnaire joue un rôle important dans le mécanisme de la séparation, mais la netteté du contour des taches dépend directement de la présence de l'acide dans la phase mobile. Dans le tableau I, sont indiquées les conditions opératoires permettant d'obtenir la séparation des trois DNP-aminoacides dicarboxyliques. Les modes opératoires I à IV peuvent être appliqués directement sur le mélange des trois DNP-aminoacides dicarboxyliques qui constitue la tache restant près de l'origine au cours du développement en première dimension avec les systèmes solvants : « toluène » (1), sec-butanol-phtalate pH 6 (3), butanol ammoniacal (4). Dans ce cas, la solution saline est appliquée sur le chromatogramme par pulvérisation.

TABLEAU I.

*Mobilités* (*) *des* DNP-*aminoacides dicarboxyliques, éthérosolubles* (200 mμmoles), *après chromatographie sur papier imprégné de sel* (papier Whatman n° 1).

| Papier au (**) | (1). | (2). | (3). | (4). | (5). |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Solvant mobile (***) | I. | II. | III. | IV. | V. |
| *Mobilités des substances :* $R_{OH}$. | | | | | |
| DNP CySCM | 0,33 | 0,08 | 0,33 | 0,20 | 0,51 |
| DNP Asp | 0,41 | 0,14 | 0,40 | 0,28 | 0,59 |
| DNP Glu | 0,62 | 0,22 | 0,49 | 0,48 | 0,78 |
| DNP OH | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temps (h) de développement | 25 | 42 | 22 | 32 | 32 |
| Déplacement (cm) de : | | | | | |
| DNP OH | 41 | 41 | 35 | 38 | 55 |
| DNP Glu | 25 | 9 | 17 | 18 | 43 |

(*) Exprimées par rapport à DNP OH (dinitrophénol) : $R_{OH}$.

(**) Solution d'imprégnation : (1) et (4), acétate de sodium 0,2 M; (2), benzoate de sodium 0,2 M (3), salicylate de sodium 0,2 M; (5), formiate de sodium 0,5 M; feuilles de papier de 56 cm (longueur) pour (1) à (4), de 80 cm pour (5).

(***) Solvants : I, *n*-butanol/acide acétique glacial/eau (100 : 6 : 24); II, *n*-butanol/acide benzoïque/eau (100 : 6 : 17,6); III, *n*-butanol/acide salicylique/eau (100 : 6 : 17,2); IV, isobutanol/acide acétique/eau (100 : 6 : 20); V, *n*-butanol/acide formique 96 %/eau (100 : 3 : 20,3) (proportions exprimées en millilitres pour les liquides, en grammes pour les solides).

TABLEAU II.

*Conditions opératoires permettant d'obtenir la séparation des* DNP-*aminoacides éthérosolubles sur de très faibles quantités de substance* (papier Whatman n° 20) (*).

| Méthode. | Taille de la feuille (cm) réelle. | utile. | Mμmoles de DNP-aminoacides mises en œuvre. | Temps (h) de développement en 1re dimension. | 2e dimension. |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| S. M. | 57 × 47 | 48 × 38 | 200 | 15 | 24 |
| M. | 40 × 40 | 36 × 32 | 5-40 | 24 | 40 |
| U. M. | 34 × 34 | 25 × 25 | 5-20 | 11 | 15 |

(*) Développement (écoulement continu) en 1re dimension avec le solvant « toluène » (1), en 2e dimension avec phosphate 1,5 M, pH 6,0 (2); chromatogramme équilibré (4-15 h), avant le développement en 1re dimension, avec l'atmosphère de la cuve (« fond de cuve » 500 ml, $NH_4OH$ 0,8 N; cuve, 105 l); la semi-microméthode (S. M.) habituelle (1, 2) légèrement modifiée, donnée ici à titre de référence, est réalisée sur papier Whatman n° 1.

Comme nous l'avons réalisé pour les autres DNP-aminoacides avec le système solvant de Biserte et Osteux, Lévy [(1), (2)] (*voir* tableau II), les modes opératoires I à IV (tableau I) peuvent être appliqués sur les trois DNP-aminoacides dicarboxyliques en ne mettant en œuvre que de très faibles quantités de substance, en faisant usage d'un papier chromatographique à texture très fine; exemple : sur feuille (longueur, 25 cm) de papier Whatman n° 20 imprégnée de salicylate de sodium 0,2 M, les

trois DNP-aminoacides dicarboxyliques — 12 mµmoles de chacun — peuvent être séparés en 27 h par développement (écoulement continu) avec le solvant III du tableau I. Dans ce cas, les procédés décrits permettent l'analyse de quantités extrêmement faibles de DNP-aminoacides par spectrophotométrie et doivent faciliter l'analyse des peptides issus de l'hydrolyse des enzymes ou autres protéines.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) G. BISERTE et R. OSTEUX, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 33, 1951, p. 50.
([2]) A. L. LÉVY, *Nature*, 174, 1954, p. 126.
([3]) D. M. P. PHILLIPS, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 35.
([4]) G. BRAUNITZER, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 2025.
([5]) DNP = radical 2.4-dinitrophényl.
([6]) R. MUNIER, M. MACHEBŒUF et N. CHERRIER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 204.
([7]) R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 852.

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Biosynthèse des caroténoïdes par les chloroplastes des feuilles de Maïs à partir de phytofluène* $^{14}C$. Note (*) de M. **Claude Costes**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un système enzymatique présent dans les chloroplastes transforme le phytofluène en lutéine, en violaxanthine et en β-carotène.

Conformément à l'hypothèse de Porter et Lincoln [(1), (2)], la conversion du phytoène en phytofluène par les chloroplastes de tomate (2), et en δ-carotène par un extrait de *Staphylococcus aureus* (3) a été démontrée, ainsi que la transformation de lycopène en β-carotène par les chloroplastes des feuilles vertes (4). Dans le présent travail, nous avons incubé du phytofluène $^{14}C$ avec des chloroplastes de Maïs afin de savoir si ce polyène, qu'on trouve en faible quantité dans les feuilles (5), est un précurseur des caroténoïdes foliaires.

Le phytofluène (maximums d'absorption dans l'éther de pétrole : 330,5, 347,5, 366,5 mμ), uniformément marqué au $^{14}C$, est préparé par infiltration d'acétate 2-$^{14}C$ dans des rondelles de carotte. Le polyène marqué est extrait, séparé des xanthophylles par chromatographie sur cellulose, et des carotènes sur $Ca(OH)_2$ et $Al_2O_3$. La pureté du produit obtenu est contrôlée par microchromatographie sur acide silicique dans deux systèmes de solvants. Sa radioactivité spécifique est de 54 500 coups/mn/mg.

Les chloroplastes de Maïs sont isolés par broyage à froid de 12 g de feuilles dans du tampon phosphate (pH 7,1). Après filtrage sur gaze, l'extrait est centrifugé 3 mn à 100 g, puis le surnageant 7 mn à 1000 g. Le culot ainsi obtenu contient les chloroplastes dont nous avons vérifié l'intégrité au microscope. Le phytofluène $^{14}C$ est repris dans 1 ml d'acétone et mélangé à 12 ml de « Tween 80 » à 0,5 ‰. L'acétone est évaporée sous vide. Chaque essai contient 12 ml de suspension de chloroplastes (tampon phosphate pH 7,1) et 6 ml de suspension de phytofluène $^{14}C$ (« Tween 80 » à 0,5 ‰) : ce mélange est agité, à l'air, dans une cuve fermée, à la température de 20°C ± 1. Aux temps indiqués dans les tableaux I et II, une partie aliquote du mélange réactionnel est prélevée. Les techniques d'extraction, de séparation et de purification des caroténoïdes ont été décrites précédemment [(6), (7)]. La radioactivité est comptée par scintillation liquide (Rdt 72 %) après décoloration des pigments par la lumière ultraviolette.

Dans une série d'expériences préliminaires, nous nous sommes assuré que les chloroplastes ainsi préparés peuvent synthétiser les caroténoïdes à partir d'un précurseur connu. Ayant incubé 2 μC de mévalonate 2-$^{14}C$ de potassium avec des chloroplastes de Maïs (en présence de ATP), nous

TABLEAU I.

*Radioactivité incorporée* (en coups/mn) *dans les caroténoïdes chloroplastiques.*

| | Essai à la lumière (4 200 lx). | | | | Essai à l'obscurité. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps d'incubation..... | 5 h | | 10 h | | 5 h | | 10 h | |
| | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. |
| β-carotène.................... | 198 | 16,5 | 0 | – | 0 | .. | 0 | – |
| Lutéine....................... | 142 | 11,8 | 0 | – | 155 | 12,9 | 305 | 25,4 |
| Époxylutéine................. | 0 | – | 0 | – | 0 | – | 0 | – |
| Violaxanthine................ | 74 | 6,1 | 45 | 3,7 | 0 | – | 50 | 4,2 |
| Néoxanthine.................. | 32 | 2,6 | 0 | – | 0 | – | 0 | – |
| TOTAL DES CAROTÉNOÏDES........ | 446 | 37 | 45 | 3,7 | 155 | 12,9 | 355 | 29,6 |
| Radioactivité totale retrouvée... | 830 | 69 | 327 | 27,2 | 293 | 24 | 568 | 47 |
| Phytofluène $^{14}$C apporté....... | 1 200 | 100 | 1 200 | 100 | 1 200 | 100 | 1 200 | 100 |

TABLEAU II.

*Radioactivité incorporée* (en coups/mn) *dans les caroténoïdes chloroplastiques à la lumière* (4 200 lx).

| | Essai avec chloroplastes actifs. | | | | Essai avec chloroplastes dénaturés (10 mn à 90°C). | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temps d'incubation..... | 2 h | | 4 h | | 2 h | | 4 h | |
| | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. | coups/mn. | %. |
| β-carotène.................... | 85 | 2,1 | 96 | 2,4 | 0 | – | 0 | – |
| Lutéine....................... | 2 550 | 63,8 | 660 | 16,5 | 0 | – | 0 | – |
| Époxylutéine................. | 0 | – | 0 | – | 0 | – | 0 | – |
| Violaxanthine................ | 0 | – | 0 | – | 0 | – | 0 | – |
| Néoxanthine.................. | 0 | – | 0 | – | 37 (*) | 0,9 | 0 | – |
| TOTAL DES CAROTÉNOÏDES........ | 2 635 | 65,9 | 756 | 18,9 | 37 | 0,9 | 0 | 0 |
| Radioactivité totale retrouvée... | 3 705 | 92,6 | 1 142 | 28,6 | 132 | 3,3 | 106 | 2,7 |
| Phytofluène $^{14}$C apporté....... | 4 000 | 100 | 4 000 | 100 | 4 000 | 100 | 4 000 | 100 |

(*) Cette radioactivité n'est probablement pas due à la néoxanthine, mais à une impureté que nous n'avons pu éliminer.

avons trouvé des rendements de 0,025 % d'incorporation du $^{14}$C dans les caroténoïdes, en 4 h.

A partir du phytofluène-$^{14}$C, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Le $^{14}$C du phytofluène marqué se retrouve dans la lutéine, la violaxanthine, le β-carotène et la néoxanthine (tableau I). Les rendements d'incorporation dans les caroténoïdes étant environ 1000 fois plus élevés que ceux observés à partir du mévalonate 2-$^{14}$C, il est vraisemblable que la transformation du phytofluène en caroténoïdes cycliques se fait directement, sans dégradation préalable du polyène.

2. Les réactions de conversion observées sont enzymatiques, puisque le $^{14}$C du phytofluène ne se retrouve dans aucun pigment avec des chloroplastes dénaturés par la chaleur (tableau II).

3. La transformation du phytofluène en caroténoïdes est plus lente à l'obscurité qu'à la lumière. Dans nos conditions expérimentales (aérobiose), la synthèse des xanthophylles précède celle du β-carotène (tableaux I et II). Il est à remarquer qu'à l'obscurité, nous observons une synthèse de violaxanthine indépendante de celle du β-carotène.

*En conclusion,* le phytofluène apparaît, après le phytoène, comme un précurseur des caroténoïdes cycliques : il conduit aussi bien aux xanthophylles qu'au β-carotène suivant un mécanisme qui reste à élucider.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) J. W. PORTER et R. E. LINCOLN, *Arch. Biochem.*, 27, 1950, p. 390.
(2) J. W. PORTER et D. G. ANDERSON, *Arch. Biochem. Biophys.*, 97, 1962, p. 520.
(3) G. SUZUE, *Biochim. Biophys. Acta*, 50, 1961, p. 593.
(4) K. DECKER et H. UEHLEKE, *Z. Physiol. Chem.*, 323, 1961, p. 61.
(5) L. ZECHMEISTER et G. KARMAKAR, *Arch. Biochem. Biophys.*, 47, 1953, p. 160.
(6) C. COSTES, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 355.
(7) C. COSTES, *Ann. Physiol. Vég.*, 5, 1963 (sous presse).

(*Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*)

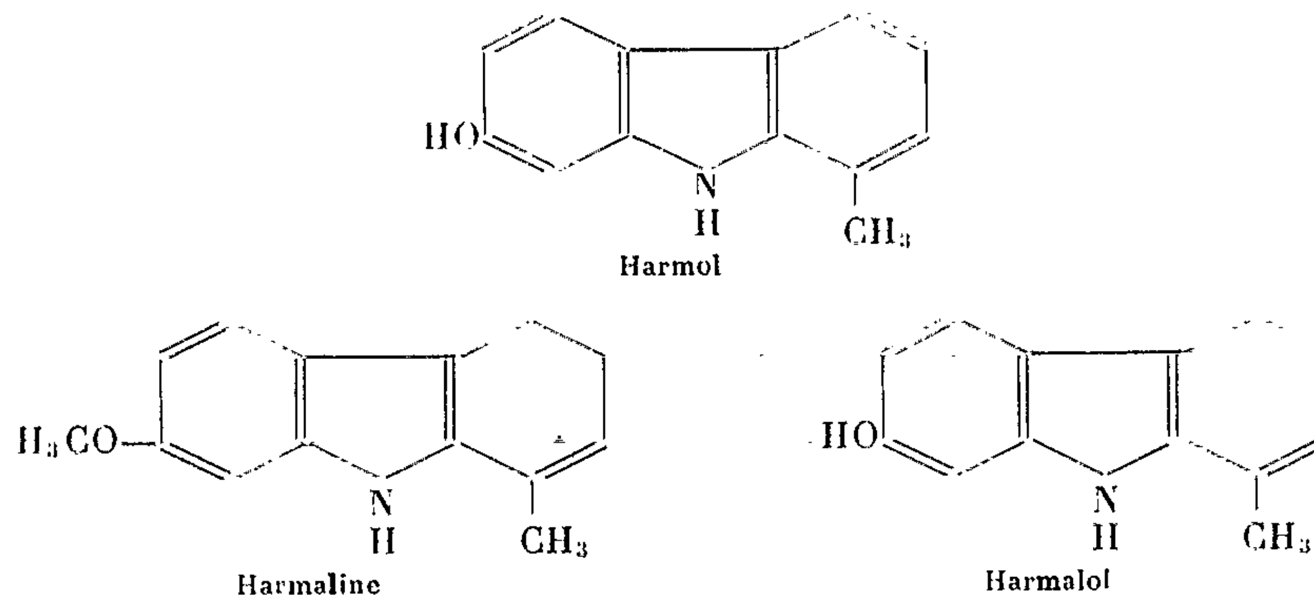
PHYTOPHARMACOLOGIE. — *Sur deux propriétés pharmacologiques, non encore connues, du harmol.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

F. Mercier a découvert que la spartéine augmente l'hypertension adrénalinique [1] et peut — mais à doses très fortes seulement — rendre l'animal susceptible de réagir à l'adrénaline par un arrêt du cœur [2] qu'il a rapproché de la syncope adrénalino-chloroformique et qui lui « semble résulter d'une sensibilisation du myocarde à l'action toxique de l'adrénaline » [3].

Par la suite, nous avons pu montrer que, comme la spartéine, un des alcaloïdes du *Gelsemium sempervirens* Aiton, la sempervirine, augmente l'hypertension et la vasoconstriction rénale produites par l'adrénaline [4] et, à dose suffisante, donne à cette dernière le pouvoir de provoquer une syncope cardiaque [5].

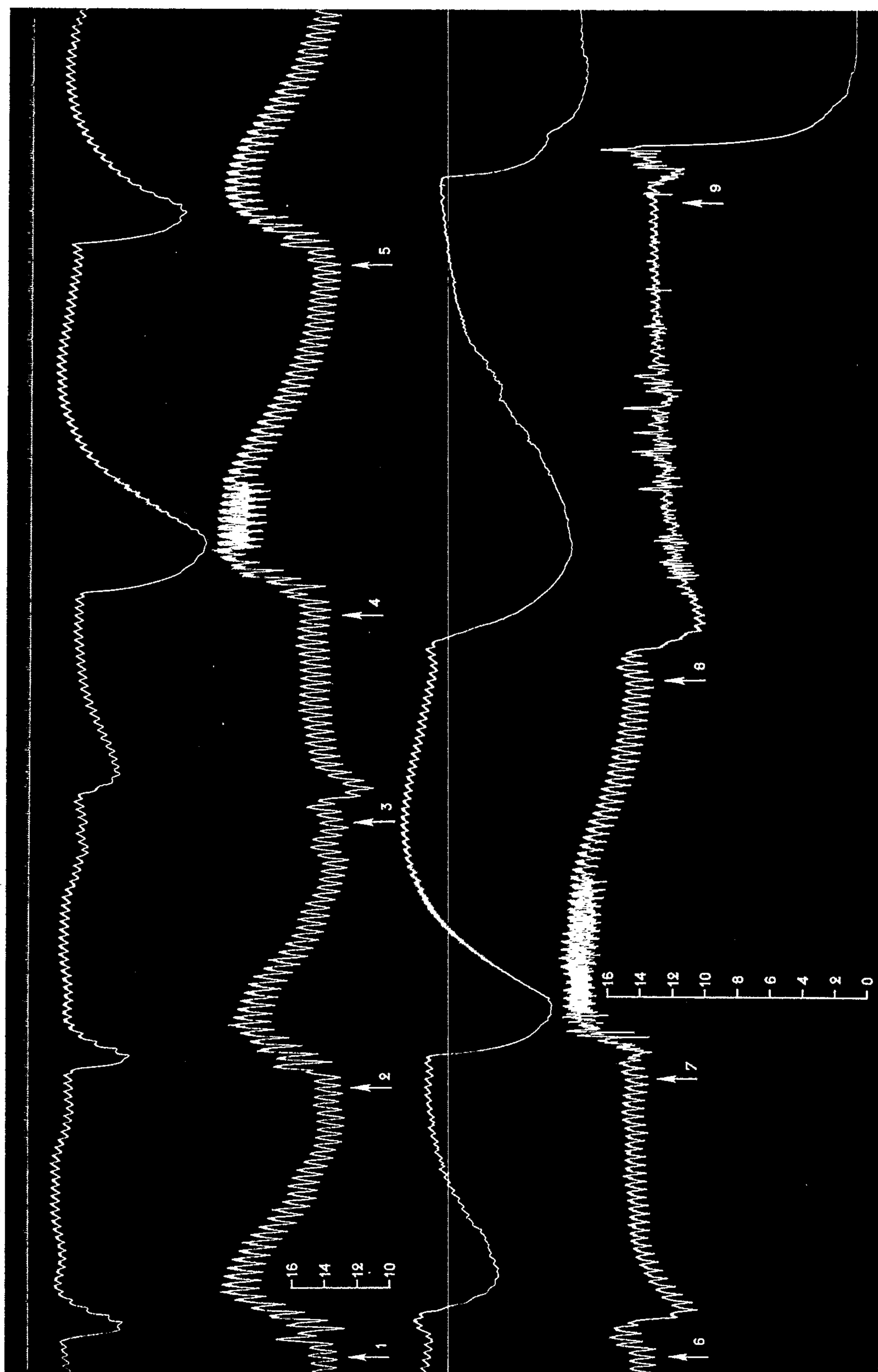
Nous avons recherché depuis lors si d'autres alcaloïdes possèdent aussi ces deux activités et peuvent en conséquence entrer dans la constitution d'un de ces faisceaux de propriétés physiologiques conjuguées pour lesquels Gunn [6] a proposé jadis le terme de « syndromes pharmacologiques ».

C'est ainsi que nous avons été amené à constater que le harmol, qui appartient au même type chimique que le harmalol et la harmaline, dont




le pouvoir d'augmenter l'activité de l'adrénaline a été mis en évidence par nos travaux antérieurs [7], possède à la fois ce pouvoir et celui de rendre le cœur de l'animal capable de répondre à l'adrénaline par une syncope définitive.

L'expérience qui a fourni le tracé ci-joint met en évidence cette double activité du harmol. Elle montre en effet qu'aux doses faibles et moyennes, cette substance augmente nettement l'activité de l'adrénaline, cependant qu'aux doses fortes elle provoque des altérations du rythme cardiaque qui, presque immédiatement après l'injection d'adrénaline, aboutissent à l'arrêt définitif du cœur.




Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : oncogramme; 3e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté, dans la saphène, en 1, 2, 4, 5, 7 et 9, 0,007 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 3, 25 mg; en 6, 50 mg; en 8, 100 mg de chlorhydrate de harmol. Tracé réduit de moitié.

L'augmentation par le harmol de l'action vaso-constrictive rénale de l'adrénaline est bien mise en évidence par le tracé qui accompagne cette Note. Elle s'y traduit, en effet, tant par un net approfondissement de la dépression maximale de la courbe oncographique que par une prolongation marquée de cette dépression. L'aire de cette dernière, aire qui rend compte à la fois de l'amplitude et de la durée de celle-ci, traduit la très forte augmentation du pouvoir vaso-constricteur de l'adrénaline puisque, de 127 et 149 $mm^2$, au début de l'expérience, elle passe à 652 et 973 $mm^2$ après l'injection de 2,5 mg de chlorhydrate de harmol par kilogramme et à 1049 $mm^2$ après injection de 5 mg/kg de cette substance.

Quant au renforcement de l'hypertension adrénalinique par le harmol il ne porte ici que sur la prolongation de cette action mais se montre cependant particulièrement net si on l'évalue par la comparaison des aires d'hypertension adrénalinique.

Dans notre expérience, l'aire d'hypertension consécutive à l'injection de 0,007 mg d'adrénaline s'est élevée de 817 et 757 $mm^2$ avant l'injection du harmol, à 1244 et 972 $mm^2$ après injection de 2,5 mg de ce produit par kilogramme et à 1220 $mm^2$ après injection de 5 mg par kilogramme.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) F. Mercier, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1162.

(2) *Loc. cit.*

(3) F. Mercier, *La spartéine en thérapeutique*, Paris, 1948, p. 34.

(4) Raymond-Hamet, *C. R. Soc. Biol.*, 126, 1937, p. 690.

(5) Raymond-Hamet, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1110.

(6) J. A. Gunn, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 21, 1927, Section of Therapeutics and Pharmacology, p. 1-8.

(7) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 408; *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 410.

CANCÉROLOGIE. — *Présence de particules d'aspect viral dans les thymomes transplantables des souris DBA/2. Étude ultra-morphologique de leur formation* [1]. Note (*) de Mlle **Françoise Haguenau** et M. **Karl-Hermann Hollmann**, présentée par M. Robert Courrier.

Le rôle primordial du thymus dans la genèse des leucémies lymphoïdes murines est bien connu. Rappelons que l'ablation du thymus réduit considérablement ou même supprime l'incidence des leucémies lymphoïdes spontanées et des leucémies induites; et que l'implantation de thymus normal après thymectomie restaure la susceptibilité à l'égard de « l'agent » leucémique [*cf.* [11]]. Cette « susceptibilité » paraît liée à la présence dans le cortex thymique d'un certain type de cellule ayant tous les caractères d'une cellule souche [[2], [10]]. Ces faits particulièrement intéressants appellent une étude ultrastructurale des cellules thymiques normales et tumorales.

C'est ainsi que nous avons étudié au microscope électronique un thymome greffable de souris de souche DBA/2, dont les cellules ont tous les caractères d'éléments jeunes, indifférenciés, proches de la cellule souche embryonnaire.

Cette tumeur du thymus est apparue spontanément en 1944 dans la sous-lignée entretenue par Heston au National Cancer Institute de Bethesda (DBA/2 He) et a été transplantée sans discontinuité depuis. Son caractère malin est manifeste après injection intrapéritonéale où les métastases à distance sont fréquentes. Histologiquement il s'agit d'un lymphosarcome lymphoblastique typique.

La présente étude porte sur 23 tumeurs provenant de onze transplantations. Les quatre premières correspondaient aux tumeurs mêmes expédiées des U. S. A., les autres à celles entretenues par nous, soit sous forme de tumeur solide sous-cutanée, soit sous forme ascitique.

Dans *tous* les cas nous avons eu la surprise de constater qu'*une particule d'aspect viral était constamment associée aux cellules de ce lymphosarcome.* Le fait en lui-même est important puisqu'il était ignoré jusqu'à ce jour. Il montre une fois encore à quel point un examen au microscope électronique systématique devrait précéder toute étude de tumeurs où la présence insoupçonnée d'un agent viral risque de modifier à leur base tous les résultats. Cette notion s'applique particulièrement, comme ici aux tumeurs lymphoïdes si souvent choisies pour des études immunologiques.

La signification biologique de la présence d'une particule d'*aspect* viral dans les cellules de ce thymome mérite une importante discussion qui aura sa place lorsque seront publiés les résultats des expériences de transmission acellulaire. *Le point de vue morphologique* retiendra toute notre atten-

tion ici car les caractères singuliers du développement de cette particule sont remarquables à deux points de vue :

1° Il s'agit de particules d'un type nouveau par rapport à la classification initiale de Bernhard [3] et qui n'ont été décrites que dans de rares circonstances jusqu'à présent [[5], [6], [9]].

2° Au cours de sa « confection » l'*endoplasmic reticulum* lui-même est modifié dans la zone où se formera le bourgeon. Cette modification qui consiste en un *épaississement* et en une *augmentation remarquable de son affinité pour les sels d'uranyle et de plomb* est *beaucoup plus prononcée* que pour les autres virus oncogènes étudiés jusqu'à présent au microscope électronique.

En ce qui concerne le premier point :

— Deux ordres de particules distinctes sont présentes dans les cellules du thymome. Les unes (10 % des cas environ) sont d'aspect « classique » (*fig.* 8 et 9). Il s'agit d'amas d'éléments *intracytoplasmiques* mesurant 70 mμ environ, délimités par deux membranes périphériques qui s'imprègnent fortement au plomb et à l'acétate d'uranyle et dont le centre, peu dense aux électrons ne comporte pas de nucléoïde. Ces particules répondent exactement aux particules A de la classification de Bernhard [3] et ont été décrites dans les tumeurs mammaires et dans divers lymphomes. Mais à côté de ces particules de type A indiscutable, *une autre variété* est également présente (100 % des cas) dans les cellules thymiques (*fig.* 1 à 4). Elles aussi mesurent 70 mμ environ, possèdent deux membranes périphériques très proches l'une de l'autre, dont la plus interne surtout se laisse très fortement imprégner par les sels d'uranyle ou de plomb. Comme dans le cas précédent, il n'y a pas de nucléoïde, l'aire centrale est peu dense aux électrons, apparaît même souvent très claire.

## EXPLICATION DES PLANCHES.

### PLANCHE I.

Fig. 1 et 2. — Situation caractéristique des particules dans les cavités de l'*endoplasmic reticulum*.

Fig. 3. — Les particules sont contenues dans l'espace périnucléaire. Deux d'entre elles sont reliées par un pont très ténu.

Fig. 4. — Une particule se forme par « bourgeonnement » à partir de la membrane de l'*endoplasmic reticulum*. Son centre clair sans nucléoïde est bien visible.

(Fig. 1 : G × 43 000; Fig. 2 : G × 60 000; Fig. 3 : G × 60 000; Fig. 4 : G × 260 000.)

### PLANCHE II.

Fig. 5. — Vue d'ensemble d'une cellule contenant dans les cavités de son *endoplasmic reticulum* des particules dont certaines sont régulières de forme, et d'autres très anormales. Noter l'abondance des ribosomes et le gonflement des mitochondries. (G × 30 000.)

Fig. 6. — Détail de la figure précédente. Remarquer l'affinité des membranes pour l'uranyle. Les particules abortives (?) semblent correspondre à des bourgeons cytoplasmiques. (G × 60 000.)

Fig. 7. — *A gauche :* particule anormale; *à droite :* portion épaissie et « uranylophile » de la membrane *nucléaire* (G × 53 000.)









PLANCHE II (Fig. 5 à 7).







PLANCHE III (Fig 8 à 11).



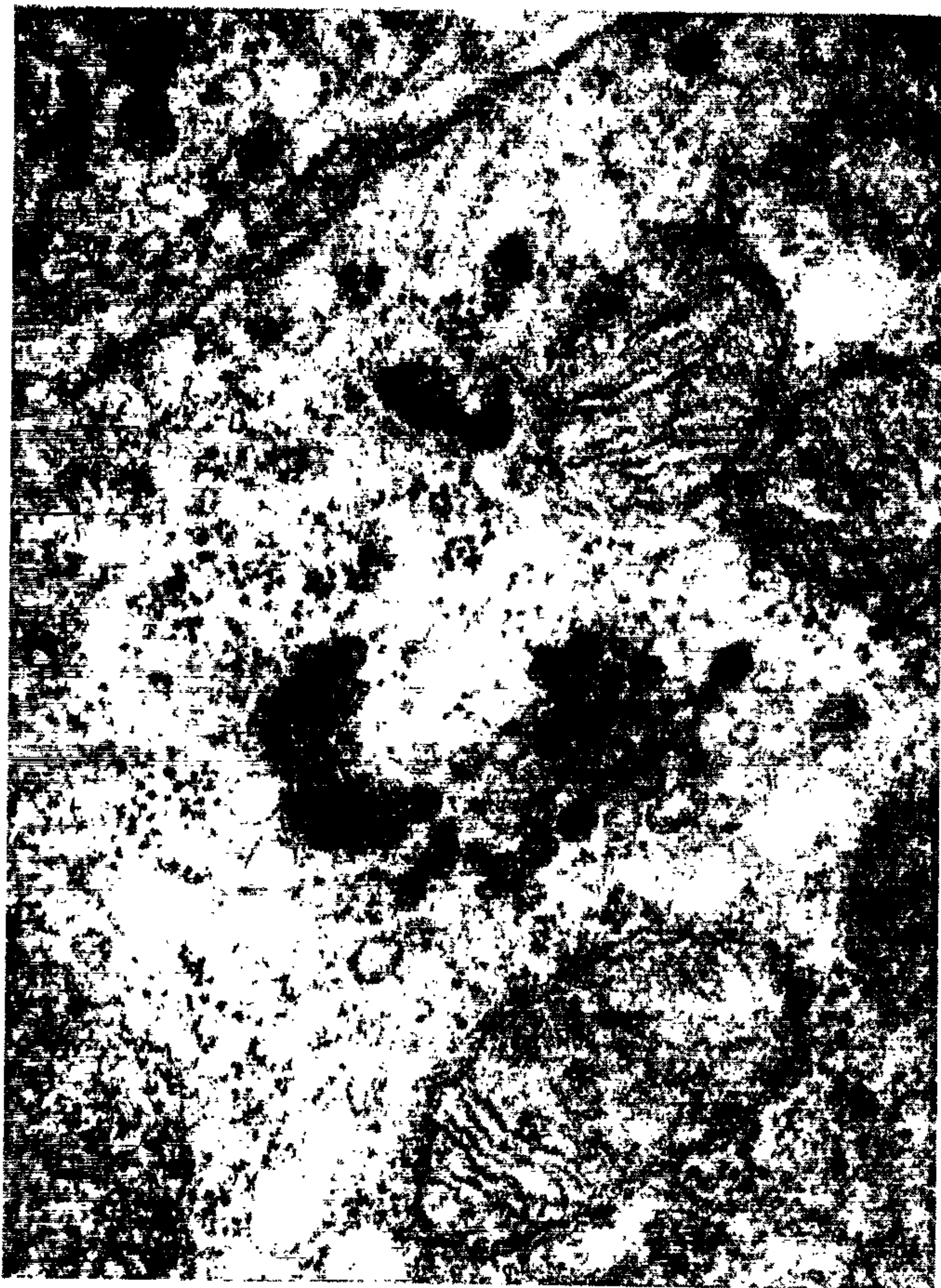






PLANCHE IV (Fig. 12 à 15).









PLANCHE III.

Fig. 8. — Les deux variétés de particules $A_1$ et $A_2$ présentes dans les thymomes. Deux particules $A_1$ sont contenues en haut dans une cavité d'endoplasmic reticulum, tandis que les particules $A_2$ sont intracytoplasmiques. (G × 70 000.)

Fig. 9. — Amas caractéristique de particules de type $A_2$. Noter une membrane épaissie et « uranylophile » d'*endoplasmic reticulum.* (G × 70 000.)

Fig. 10. — Formation de bourgeons avortés. Noter l'épaississement et « l'uranylophilie » des membranes et les ébauches de « lobulation ». (G × 60 000.)

Fig. 11. — Détail d'une particule anormale presque trilobée. (G × 77 000.)

PLANCHE IV.

Détails de membranes anormales avec ébauches diverses de particules.
(Fig. 12 : G × 70 000; Fig. 13 : G × 60 000; Fig. 14 : G × 65 000; Fig. 15 : G × 42 000.)

Ce sont donc là à nouveau les caractères habituels d'une particule murine du groupe A et de ce fait celle du thymome appartient à ce groupe mais elle en *diffère* de façon essentielle. Elle n'est pas située comme elle dans la substance fondamentale du cytoplasme, et est *toujours* contenue dans une cavité d'*endoplasmic reticulum* (*fig.* 1 à 3). Tandis que l'origine de la particule A classique encore mal définie paraît avoir lieu dans la zone de Golgi, la particule thymique décrite ici se forme par *bourgeonnement* de l'*endoplasmic reticulum* (*fig.* 4).

Cette caractéristique ne permet pas cependant de la classer parmi les autres types de particules murines (B et C) qui se développent par bourgeonnement à partir d'un système de membrane cellulaire et dont la morphologie est autre [*voir* la récente et très claire mise au point de Dalton ([4])]. Il est donc logique même si l'on déplore de compliquer une classification qui avait le mérite d'être simple et claire de créer une subdivision dans le groupe A, et nous adopterons ici à la suite de Dalton (*loc. cit.*) la désignation $A_1$ pour la particule thymique, $A_2$ pour les particules A classiques telles qu'elles ont été décrites par Bernhard (1960). Nous reviendrons en détails sur cette classification générale dans un prochain travail ([8]).

En ce qui concerne le deuxième point, les remaniements de la membrane de l'*endoplasmic reticulum* au cours de l'élaboration des particules; jamais ces modifications n'ont été observées avec une ampleur aussi prononcée que dans le thymome étudié ici. Les images de membranes « épaissies » sur une large zone mais où aucune ébauche de bourgeon n'est visible sont remarquablement fréquentes (*fig.* 12, 13). On les retrouve dans n'importe quelle région du système de l'*endoplasmic reticulum*, (ergastoplasme et appareil de Golgi) et il est intéressant de les signaler même et souvent au niveau de la membrane *nucléaire* externe (*fig.* 7). Les bourgeons cytoplasmiques multilobés sont abondants (*fig.* 10 et 14) de même que les portions de cytoplasme à membranes modifiées et sequestrées dans la lumière de l'*endoplasmic reticulum* (*fig.* 6, 7, 13, et 15). Leurs formes sont curieuses et diverses. Comme bien souvent en pathologie il semble que grâce à la déviation du processus habituel, certains aspects du mécanisme

de formation de la particule de type viral soient exacerbés, dissociés et caricaturalement révélés.

La signification de ces aspects nous échappe mais ils évoquent des formes abortives monstrueuses, inachevées, peut-être en rapport avec la croissance rapide de cette tumeur très envahissante.

Les figures de virus en doublets ou en triplets (*fig.* 11) très frappantes aussi dans ce thymome font sans doute partie également d'un processus abortif.

Quoi qu'il en soit, les remaniements de l'*endoplasmic reticulum* posent ici le problème du *rôle des membranes d'origine cellulaire dans l'élaboration des particules-virus.*

Devant des cas qui révèlent comme ici l'importance des modifications *qualitatives* que subit la membrane, on doit se demander quelle est leur signification biochimique, si son rôle se borne seulement à fournir la future membrane externe de la particule, ou s'il ne s'agit pas là en même temps d'un mode d'incorporation de matériau nécessaire à l'élaboration du virus complet. C'est une question que nous nous sommes posés déjà à l'occasion des modifications remarquables des membranes de surface dans des cellules qui élaborent le virus du sarcome de Rous ([8]).

La fréquence et l'abondance inhabituelle des modifications de la membrane de l'*endoplasmic reticulum* dans le thymome observé ici devrait permettre d'aborder maintenant le problème par la voie de l'histochimie ultrastructurale.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) Ce travail a été effectué avec l'aide du grant C-62-02 du United States Public Health Service.

([2]) A. A. AXELRAD, v. der Gaag. *H. C; J. Nat. Canc. Inst.*, 28, 1962, p. 1065.

([3]) W. BERNHARD, *Cancer Res.*, 20, 1960, p. 712.

([4]) A. J. DALTON, *Fed. Proc.*, 21, 1962, p. 936.

([5]) A. J. DALTON, M. POTTER et M. MERWIN, *J. Nat. Canc. Inst.*, 1961.

([6]) N. GRANBOULAN, M. R. RIVIÈRE et W. BERNHARD, *Bull. du Cancer*, 291, 1960.

([7]) F. HAGUENAU, H. L. FEBVRE et J. ARNOULT, *J. Microscopie*, 1, 1962, p. 445.

([8]) F. HAGUENAU et K. H. HOLLMANN, *Bull. du Cancer* (sous presse).

([9]) T. KAFEKUDA, T. TANAKA et R. KINOSITA, *Vth Intern. Congress for Electron Microscopy*, XII, 1962.

([10]) H. S. KAPLAN, *J. Nat. Canc. Inst.*, 11, 1950, p. 83.

([11]) J. F. A. P. MILLER, in *Ciba Foundation Symposium on Tumors viruses of murine origin*, Churchill, London, 1962.

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 22 AVRIL 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

## INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **JEAN ROCHE**, élu membre de la Section de Chimie le 25 février 1963, en remplacement de M. *Gabriel Bertrand*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture du décret, en date du 28 mars 1963, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

## CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— du Congrès annuel de la **SOCIÉTÉ CHRONOMÉTRIQUE DE FRANCE** qui se tiendra à Aix-les-Bains les 25, 26 et 27 mai 1963;

— du 3e Congrès de la **FÉDÉRATION EUROPÉENNE DE LA CORROSION** qui se réunira à Bruxelles, du 4 au 7 juin 1963;

— de la **SESSION SCIENTIFIQUE** qui aura lieu à la Faculté des sciences de l'**UNIVERSITÉ EÖTVÖS LORAND** de Budapest, entre les 24 et 28 septembre 1963, en l'honneur de **ROLAND EÖTVÖS**.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **ROBERT COURRIER** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau le *Rapport d'activité*, pour l'année 1962, de la *Direction générale des Affaires culturelles et techniques au Ministère des Affaires étrangères*.

On y trouvera relaté en différents chapitres :

L'Enseignement et les Œuvres; La Coopération technique; Les Bourses et stages; Les Échanges culturels et artistiques.

C'est le bilan précis et objectif du travail d'un organisme important investi d'une grande mission puisqu'il s'agit de l'expansion dans le Monde de notre langue et de notre culture.

M. **Roger Heim** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage de Rachel Carson : *Printemps silencieux*; traduction française de *Silent spring*, dont il a écrit la *Préface*. Il rappelle que ce livre constitue un exposé extrêmement riche d'exemples mettant en évidence les effets délétères qu'entraîne l'usage trop souvent inconsidéré des parasiticides employés en agriculture. Il souligne les répercussions considérables que l'édition anglaise de ce document a provoquées aux États-Unis.

M. **Maurice Fontaine** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un volume dans lequel sont réunis les rapports présentés au colloque sur la *Nutrition chez les Pœcilothermes*, colloque organisé par le Professeur Émile-F. Terroine, Directeur du Centre National de Coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation, et auquel j'ai pris part.

Ces rapports sont groupés sous cinq rubriques différentes :

1° Processus généraux de nutrition et sous ce titre nous trouvons les noms de Jean Roche et Yvonne Robin, de Rémy Chauvin, de Jean-Marie Legay, de René Grangaud et de ses collaborateurs.

2° Une seconde partie groupe des rapports sur les corrélations existant entre la nutrition, le développement et le fonctionnement sexuel avec les noms de Bernard Hurpin, Jean David, René Cayrol, Roger Roehrich, Janine Dutrieu, Maurice Fontaine et M. Olivereau.

3° Certaines relations curieuses entre nutrition et morphologie chez les Oscinies sont rassemblées par J.-R. Le Berre et J.-P. Moreau.

4° Une quatrième partie réunit les rapports de Le Berre, Pierre Jourdheuil, Janine Pain, Jean Louveaux et Émile Biliotti relatifs à l'alimentation.

5° Enfin dans une cinquième et dernière partie, nous trouvons deux rapports sur les phénomènes de digestion et d'absorption l'un de M^lle Lucie Arvy, l'autre de M. Paul V. Creach.

Ce volume représente un ensemble très original car si l'on a beaucoup écrit sur la nutrition de l'homme et des animaux domestiques, s'il y a eu en France, même depuis longtemps, des travaux de valeur sur la nutrition des Pœcilothermes, on s'est rarement préoccupé de les grouper, d'en confronter et d'en discuter les résultats.

Voilà ce qu'a voulu faire le Professeur Terroine dans ces journées scientifiques dont les rapports ont été publiés avec les commentaires qu'ils ont suscités avec les discussions auxquelles ils ont donné lieu, ce qui donne à cet Ouvrage un caractère particulièrement vivant et une haute valeur pour le développement des recherches dans ce domaine.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Maurice Fontaine** :

Émile Schaub-Koch. *Sculptures de poissons d'Édouard-Marcel Sandoz.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Marcel Florkin. *Ce qu'enseigne l'histoire de la médecine.* Conférence donnée au Palais de la découverte le 6 décembre 1962, et quelques tirages à part de travaux de Zoologie.

2° *Experimental and theoretical investigations of perturbed angular correlations.* Inaugural dissertation by Eckart Matthias (Uppsala).

3° Union syndicale des industries aéronautiques et spatiales. *Eurospace. Propositions pour un programme spatial européen.*

## DÉLÉGATIONS.

M. **René Garnier** est désigné pour représenter l'Académie au **Symposium** organisé par la **Accademia delle scienze di Torino** pendant la deuxième moitié du mois d'octobre 1963, à l'occasion du 150e anniversaire de la mort de **Louis Lagrange.**

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m.

R. C.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Opérateurs différentiels invariants sur un espace symétrique.* Note (*) de M. **André Lichnerowicz.**

Généralisation du théorème de commutativité de Gelfand et Selberg [1] à un espace symétrique admettant un élément de volume invariant.

1. Soit $V_n = G/H$ un espace homogène symétrique, $p$ la projection canonique du groupe G sur l'espace G/H. A l'élément $\gamma$ de G correspond la transformation $K_\gamma$ de $V_n$ définie par

$$K_\gamma \circ p = p \circ L_\gamma$$

où $L_\gamma$ est la translation à gauche définie sur G par $\gamma$.

Nous désignons par S l'automorphisme involutif de G définissant la structure d'espace symétrique, par $S_{x_0}$ la *symétrie* de $V_n$ par rapport au point $x_0 = pe$. Si $S_x$ est la symétrie par rapport au point $x = K_\gamma x_0$, on a

$$(1) \qquad S_x = S_\gamma \circ S_{x_0} \circ S_{\gamma^{-1}} = S_{x_0} \circ K_{S(\gamma)\gamma^{-1}}.$$

Nous appelons $C^\infty$ ($V_n$ l'algèbre des fonctions à valeurs réelles indéfiniment différentiables sur $V_n$, $\mathcal{D}$ (G/H) *l'algèbre des opérateurs différentiels sur les fonctions de* $C^\infty$ ($V_n$) *invariants par l'action de* G.

L'espace symétrique $V_n = G/H$ admet une connexion linéaire canonique $\omega$ sans torsion, invariante par l'action de G et *invariante par symétrie*. Soit $\nabla$ l'opérateur de dérivation covariante dans cette connexion. Tout tenseur $t$ de $V_n$ invariant par G est *à dérivée covariante nulle :* $\nabla t = 0$.

2. Soit D un opérateur différentiel sur $V_n$ d'ordre N. Si $\Omega$ est un voisinage de $V_n$ rapporté à des coordonnées locales $\{x^\lambda\}$ ($\lambda$, tout indice grec $= 1, 2, \ldots, n$) et si $\hat{f}$ est la restriction à $\Omega$ exprimée en coordonnées locales d'une fonction $f \in C^\infty(V_n)$, mettons en évidence le polynome de dérivation d'ordre N. Pour $x \in \Omega$ [2]

$$[Df](x) = \frac{1}{N!} t_{(N)}^{\alpha_1 \ldots \alpha_N}(x)\, \partial_{\alpha_1} \ldots \partial_{\alpha_N} \hat{f}(x^\lambda) + Q_x(\partial_\alpha) \hat{f}(x^\lambda).$$

où le polynome $Q_x$ est de degré inférieur à N. En changeant de coordonnées locales, on voit que les $t_{(N)}^{\alpha_1 \ldots \alpha_N}$ sont les composantes d'un N-tenseur symétrique contravariant $t_{(N)}$.

Désignons par le symbole $(\ldots, \ldots)$ le produit contracté, *divisé par* $q!$, d'un $q$-tenseur contravariant par un $q$-tenseur covariant. La différence $Df - (t_{(N)}, \nabla^N f)$ définit un opérateur d'ordre inférieur à N.

Par récurrence, on voit qu'il existe (N + 1) tenseurs symétriques contravariants $t_{(q)}$ ($q = 0, 1, \ldots, N$) tels que

(2) $$Df = \sum_{q=0}^{N} (t_{(q)}, \nabla^q f).$$

Pour que D soit invariant par G, c'est-à-dire ([3]) pour que $K^*_\gamma D = DK^*_\gamma$, quel que soit $\gamma \in G$, il faut et il suffit que *les tenseurs* $t_{(q)}$ *soient invariants par* G. Ils sont alors à dérivée covariante nulle dans la connexion canonique.

3. Nous supposons dans la suite que l'espace homogène symétrique $V_n = G/H$ admet *un élément de volume* $\eta$ *invariant par* G.

Si T est un $p$-tenseur contravariant, U un $p$-tenseur covariant tels que l'intersection des supports de T et U soit compacte, nous posons

$$\langle T, U\rangle = \int_{V_n} (T, U)\, \eta.$$

Nous désignons par $\tilde{D}$ *l'opérateur adjoint* de D relativement à $\eta$, c'est-à-dire l'opérateur différentiel tel que si $f$, $g \in C^\infty(V_n)$ et si $g$ est à support compact,

$$\langle Df, g\rangle = \langle f, \tilde{D}g\rangle.$$

Si $D_1$ et $D_2$ sont deux opérateurs différentiels de $V_n$,

(3) $$(D_1 D_2)^\sim = \tilde{D}_2 \tilde{D}_1.$$

Désignons par $\bar{\delta}$ l'opérateur de codérivation sur les $p$-tenseurs contravariants défini par

$$\bar{\delta} : \quad T^{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_p} \to \nabla_\rho T^{\rho\alpha_2\ldots\alpha_p}.$$

Des propriétés de $\eta$ résulte le lemme suivant :

LEMME. — *Si* T *est un p-tenseur contravariant et* U *un* $(p-1)$*-tenseur covariant tels que l'intersection des supports de* T *et* U *soit compacte, on a*

(4) $$\langle T, \nabla U\rangle = -\frac{1}{p}\langle \bar{\delta}T, U\rangle.$$

A chaque terme du second membre de

$$\langle Df, g\rangle = \sum_{q=0}^{N} \langle t_{(q)}g, \nabla^q f\rangle,$$

appliquons $q$ fois la relation (4). Il vient

$$\langle Df, g\rangle = \sum_{q=0}^{N} \frac{(-1)^q}{q!} \langle \bar{\delta}^q (t_{(q)}g), f\rangle$$

et l'opérateur adjoint de D est défini par

$$\tilde{D}g = \sum_{q=0}^{N} \frac{(-1)^q}{q!} \bar{\delta}^q (t_{(q)}g).$$

Si D est invariant, les $t_{(q)}$ sont à dérivée covariante nulle et

(5) $$\tilde{D}\, g = \sum_{q=0}^{N} (-1)^q \,(t_{(q)},\, \nabla^q g).$$

4. De l'expression (2) de D, on déduit

$$(S^{\star}_{x_0} D\, S^{\star}_{x_0})\, g = \sum_{q=0}^{N} (S'_{x_0} t_{(q)},\, S^{\star}_{x_0} \nabla^q S^{\star}_{x_0} g),$$

où $S'_{x_0}$ représente l'action de la symétrie $S_{x_0}$ sur les tenseurs contravariants. La connexion canonique étant invariante par symétrie,

$$(S^{\star}_{x_0} D\, S^{\star}_{x_0})\, g = \sum_{q=0}^{N} (S'_{x_0} t_{(q)},\, \nabla^q g).$$

Or si $x = K_\gamma (x_0)$, on a d'après (1) et les propriétés de la symétrie,

$$[S'_{x_0} t_{(q)}]\,(x) = [S'_x K'_{\gamma\, s(\gamma)} t_{(q)}]\,(x) = [S'_x t_{(q)}]\,(x) = (-1)^q\, t_{(q)}\,(x).$$

Ainsi

$$(S^{\star}_{x_0} D\, S^{\star}_{x_0})\, g = \sum_{q=0}^{N} (-1)^q\,(t_{(q)},\, \nabla^q g)$$

et, d'après (5),

$$\tilde{D} = S^{\star}_{x_0} D\, S^{\star}_{x_0}, \qquad D = S^{\star}_{x_0} \tilde{D}\, S^{\star}_{x_0}.$$

Si $D_1$ et $D_2$ sont deux éléments de $\mathcal{D}$ (G/H), l'adjoint de l'opérateur $\tilde{D}_1\, \tilde{D}_2$ est

$$S^{\star}_{x_0} \tilde{D}_1 \tilde{D}_2 S^{\star}_{x_0} = S^{\star}_{x_0} \tilde{D}_1\, S^{\star}_{x_0} S^{\star}_{x_0}\, \tilde{D}_2 S^{\star}_{x_0} = D_1 D_2$$

et il est aussi égal à $D_2 D_1$ d'après (3). Il y a donc commutativité.

THÉORÈME. — *Sur un espace homogène symétrique* G/H *admettant un élément de volume invariant l'algèbre* $\mathcal{D}$ (G/H) *des opérateurs différentiels invariants est commutative.*

Par passage à un revêtement, on en déduit qu'il y a encore commutativité de $\mathcal{D}$ (G/H) pour un espace homogène G/H *localement symétrique et admettant une mesure positive invariante.*

Le théorème précédent généralise un résultat de Gelfand et Selberg relatif au cas des espaces *riemanniens* symétriques. Pour un espace symétrique général, la commutativité est liée à la symétrie du tenseur de Ricci de la connexion canonique.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) GELFAND, *Dokl. Akad. Nauk.*, 70, 1950, p. 5-8; SELBERG, *J. Ind. Math. Soc.*, 20, 1956, p. 47-87. *Voir* aussi HELGASON, *Differential geometry and symmetric spaces*, Academic Press, New-York, 1962.

(2) $\partial_\alpha = \partial/\partial x^\alpha$.

(3) Si $\mu$ est une transformation de $V_n$, nous notons $\mu'$ l'application linéaire tangente et $\mu^\star$ l'image réciproque : $\mu^\star f = f \circ \mu$.

*(Collège de France, Paris).*

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Table des particules élémentaires associées au nouveau modèle étendu des particules élémentaires*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vigier** et **Louis de Broglie**.

Partant de l'hypothèse de Yukawa ([1]), on peut construire une table « à la Mendeléev » des états externes-internes résultant de la fusion de 2, 3 et 4 unités fondamentales de spin 1/2 externe-interne. L'extension du procédé à un nombre supérieur d'unités ne présente pas de difficultés de principe.

L'objet de ce travail est d'étudier, conformément aux propositions d'une Note précédente ([2]), la table des particules élémentaires obtenues par fusion des quatre particules fondamentales [unités 1/2 de spin externe (*e*), spin interne (*i*)], soit :

$$(1) \qquad \begin{pmatrix} p \\ n \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \mathrm{V} \\ \Lambda \end{pmatrix}$$

proposées par Yukawa ([1]) comme états de base (baryoniques) du rotateur relativiste. Avant de l'établir, nous voulons faire les remarques suivantes :

*a*. La quatrième particule du doublet interne D (0, 1/2), soit $V^+$ ($T = 0$, $s = 1$, $B = 1$) n'a pas encore été observée. En l'absence d'une formule de masse permettant une prévision de sa masse, on peut faire la discussion suivante. Si la masse de $V^+$ est inférieure à 1440 MeV (le seuil K-N), elle fournirait un état lié ($T = 0$) du système K-N résultant de réactions du genre

$$K^+ + d \to V^+ + p \qquad \text{ou} \qquad K^+ + p \to V^+ + \Pi^+.$$

Un tel état pourrait alors se désintégrer faiblement suivant $V^+ \to n + \Pi^+$ et aurait certainement été observé par le groupe de Goldhaber à Berkeley. Nous éliminons donc cette possibilité. Si, au contraire, la masse de $V^+$ est supérieure à 1430 MeV, $V^+$ doit apparaître sous forme d'une résonance étroite ($T = 0$), soit dans la diffusion $K^+n$ ou $K^+d$, soit dans la réaction d'échange $K^+ + d \to 2p + K^0$, où une résonance doit intervenir au niveau de la masse de $V^+$. La découverte de telles résonances dans la diffusion $K^+n$ est donc cruciale pour notre modèle.

Remarquons toutefois que la prévision de l'existence de telles particules ($T = 0$, $s = 1$, $B = 1$) n'est pas réservée à notre modèle, car elle se déduit tout aussi nécessairement du modèle de Sakata ([3]). On déduit, en effet, de la formule de masse de Matumoto ([4]) :

$$(2) \qquad \begin{aligned} &\text{M (en masses électroniques)} \\ &\quad = 1\,840(N_N + N_{\overline{N}}) + 2\,180(N_\Lambda + N_{\overline{\Lambda}}) - 3\,400(N_{N\overline{N}} - N_{NN} - N_{\overline{N}N}) \\ &\qquad - 3\,050(N_{N\overline{\Lambda}} + N_{\overline{N}\Lambda} - N_{N\Lambda} - N_{\overline{N}\overline{\Lambda}}) - 2\,500(-N_{\Lambda\Lambda} - N_{\Lambda\overline{\Lambda}}) \end{aligned}$$

que la particule centrale du triplet $(\overline{\Lambda}pp)(\overline{\Lambda}pn)(\overline{\Lambda}nn)$, soit ($T_3 = 0$, $s = 1$, $B = 1$) doit avoir une masse aux environs de 3160 masse électro-

niques. La découverte de telles résonances ne fournirait donc qu'une confirmation globale de la validité des modèles composés, en général. Pour des raisons que nous ne discuterons pas ici, nous proposons que $V^+$ ait une masse $\simeq$ 1550 MeV, le triplet Y (T = 1, S = 1, B = 1) se situant entre 1600 et 1700 MeV.

*b.* Notre modèle peut comporter une différence physique importante avec la théorie de Sakata. Comme on le sait, les spineurs de Dirac externes $\varphi_e(x_\mu)$ qui décrivent les particules fondamentales peuvent avoir deux parités externes (+ ou —) suivant leur loi de transformation sous la parité [soit $\varphi_e(x_\mu) \rightarrow \pm \gamma_4 \varphi_e(x_\mu)$], les antifermions ayant la parité opposée à celle des fermions. L'existence même de $SU_3$ exige alors que *p*, *n* et Λ aient la même parité +. Si l'on admet alors (ce qui semble physiquement raisonnable) que les particules fondamentales sont en général dans l'état *s* dans les structures composées [10], on détermine immédiatement leur parité dans un état de spin (*e*) donné. Désignant ainsi par P (AB) la parité relative des particules A et B, on découvre immédiatement que

$$P(N\Pi) = P(NK) = -1.$$

Il faut toutefois souligner qu'il n'est pas encore possible de déterminer expérimentalement de façon nette si oui ou non P (NΛ) = 1. S'il s'avérait toutefois, conformément aux suggestions de Barshay [4], Nambu et Sakurai [5], que P (NΛ) = — 1, il faudrait abandonner le modèle de Sakata.

Dans notre modèle, la situation est plus complexe. Comme nous l'avons dit précédemment [2], les fonctions $\varphi_e(x_\mu)$ doivent appartenir à des représentations $d(k, l) \oplus d(l, k)$ du groupe externe de Lorentz. Admettons alors que $d(0, 0) \oplus d(0, 0)$ correspond au vide : les états quantifiés (*e*) et (*i*) les plus bas sont les quatre unités fondamentales 1/2 de spin (*e*)-spin (*i*) de la formule (1). Ils sont obtenus en multipliant D (1/2, 0) et D (0, 1/2) par des spineurs externes de Dirac. Deux possibilités s'ouvrent alors :

1° multiplier le Yukawon par le même spineur externe de parité + ; auquel cas on retrouve les parités prévues par Sakata;

2° multiplier les deux doublets internes de (1) par des $\varphi_e(x_\mu)$ de parités opposées si bien que P (NΛ) = — 1. On retombe alors dans l'hypothèse de Nambu-Sakurai. Personnellement nous penchons pour ce dernier cas : les recherches sur les interactions faibles entreprises par M. Bohm et l'un d'entre nous (J.-P. V.) semblent, en effet, le favoriser.

Dans les deux cas, on peut évidemment prévoir la parité des états de fusion moyennant des hypothèses convenables.

Dans cette Note, nous ne discuterons pas, faute de place, la question de la parité interne (ou G parité) fournie par $G = C \exp(i\Pi J_2^+)$ des structures composées. On voit toutefois sans peine qu'on peut généraliser à notre espace isobarique interne les considérations externes et étendre à notre modèle la discussion de Lichtenberg [6].

*c.* Le tableau des particules qui termine cette Note est construit en transposant dans notre schéma le tableau élaboré par Matumoto ([7]), Ohnuki ([9]) et d'autres pour le modèle de Sakata. Nous nous contenterons à son propos de faire les observations suivantes :

1° Les lignes et les colonnes y correspondent aux valeurs propres de $J^{+2}$ et $J^{-2}$, soit $T(T+1)$ et $|S/2|(|S/2|+1)$. Une case peut donc représenter plusieurs particules. C'est ainsi que la case associée à $T=1/2\ |S/2|=1/2$, $s'=0$, représente, en particulier, le tableau des quatre mésons K (*fig.* 1).

| $s/2$ \ $T_3$ | -1/2 | 1/2 |
|---|---|---|
| -1/2 | $K^-$ (490) | $K^0$ (490) |
| 1/2 | $\overline{K^0}$ (490) | $K^+$ (490) |

Fig. 1.

2° A chaque tableau partiel interne obtenu par fusion correspond, suivant le nombre d'unités de spin (*e*)-spin (*i*) « fondues », plusieurs valeurs J du spin (*e*). Ceci sera indiqué dans la table elle-même. Chaque case occupée contiendra la masse observée (entre parenthèses) et la référence expérimentale. Les cases hachurées ne doivent pas être remplies conformément à la théorie.

3° Il est clair qu'il faut distinguer, en général, les isobares internes les uns des autres : si l'on entend par isobare (*i*) des particules ayant les mêmes nombres quantiques internes, mais obtenus par fusion d'un nombre différent d'unités de base. C'est ainsi, par exemple, qu'il ne faut pas confondre le vide D (0, 0) et une particule D (0, 0) obtenue comme résultant de la fusion de deux unités suivant l'expression :

$$D\left(\frac{1}{2}, 0\right) \otimes D\left(\frac{1}{2}, 0\right) = D(1, 0) \oplus D(\underline{0}, 0) \tag{3}$$

la valeur soulignée indiquant la présence de deux unités (*i*). Nous disons bien « en général » parce que, suivant une remarque fondamentale de Lichtenberg ([6]), rien ne s'oppose à ce qu'un état (*i*) donné ne soit, en réalité, développé sur une série d'états fusionnés (*i*) possibles. C'est ainsi, par exemple, qu'un état lié $N\overline{N}$ pourrait avoir (pour J donné) des composantes sur $\Lambda\overline{\Lambda}$, $\Sigma\overline{\Sigma}$, $\Xi\overline{\Xi}$, .... Ceci signifie qu'un certain nombre de cases vides du tableau ne devraient pas y figurer. C'est ainsi, par exemple, que la case $T=1/2$, $s=0$ de $D(\underline{1/2}, 0)$, avec $T=1/2$ obtenue par fusion de trois unités se confondrait avec les particules de D (1/2, 0). L'expérience seule peut trancher sur ce point, la dynamique interne de tels états étant

loin d'être élaborée. De tels cas sont indiqués dans les tableaux qui suivent par |><|.

4° Bien entendu et, conformément à l'opinion et de nombreux auteurs, nous ne ferons aucune différence entre particules et résonances : ces dernières étant seulement caractérisées par le fait que leur masse étant supérieure à la somme des masses des particules qui en résultent dans une désintégration forte, si bien qu'on ne peut les observer en vol. L'attribution des spins (*e*) et des spins (*i*) du tableau ne peut, bien entendu, être autre chose qu'une indication, l'expérience n'ayant pas tranché dans nombre de cas. Les cas douteux sont indiqués par des ?. On observe, d'autre part, expérimentalement, que les multiplets d'étrangeté sont séparés par des intervalles de masse < 400 MeV. Dans certains cas, on n'a observé que certains éléments de tels multiplets si bien que les références indiquent seulement l'existence de certains éléments. C'est le cas, par exemple, de la particule d'Eisenberg classée dans D (0, 3/2).

5° La construction des fonctions (*i*) s'effectue sans difficulté et a été effectuée pour la plus grande part par Halbwachs ([8]). Signalons seulement deux cas physiquement intéressants : Il existe d'abord un singlet $\Pi'^0$ de D (0, 0) $[\Pi'^0 = 1/\sqrt{2}\,(\bar{p}p - \bar{n}n)]$ auquel on peut attribuer une masse voisine de celle de $\Pi^0$ très instable, son existence se manifesterait seulement dans les désintégrations 2Π et 3Π de ρ (T = 1), ω (T = 0), ξ (T = 1) et η (T = 0). Notre modèle fournit ensuite deux types de mésons K associés à J = 0 (soit $\bar{N}\Lambda$ et $\bar{V}^+N$). Si le second $(\bar{V}^+N)$ a une masse voisine de celle de $K^*$ $[(\bar{N}\Lambda)$ et J = 1], cela expliquerait pourquoi on observe le spin J = 0 dans $K^+ + p \to N^*_{3/2} + K^*$ et le spin J = 1 dans $K^- + p \to N + K^*$ : puisque les $K^*$ apparus auraient des structures (et des J) distincts. Une telle explication serait plus satisfaisante que l'emploi du « spin-flip ». Évidemment, seule l'expérience pourra dire s'il existe conformément à nos prévisions deux résonances K distinctes au voisinage de 880 MeV.

Ceci posé, le tableau prend l'aspect suivant :

TABLEAU I.

*Fusion de deux unités $\frac{1}{2}$ de spin (e)-spin (i).*

| J = 0 \|S/2\| \ T | 0 | s' = 0 1/2 | s' = 1/2 1/2 | 1 |
|---|---|---|---|---|
| | | | | π (139) |
| s' = 0 1/2 | | K (490) | | |
| s' = 1/2 1/2 | | | K*(1) 880? | |
| | B+ (720) | | | |

| J = 1 \|S/2\| \ T | 0 | s' = 0 1/2 | s' = 1/2 1/2 | 1 |
|---|---|---|---|---|
| | ω (780) | | | ρ (746) |
| s' = 0 1/2 | | K*(1) 880 | | |
| s' = 1/2 1/2 | | | | |
| | | | | |

TABLEAU II.

*Fusion de trois unités $\frac{1}{2}$ de spin (e)-spin (i).*

J = 1/2

| \|S/2\| \ T | 0 | 1/2 | 1 | 3/2 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | | | |
| s/2 = −1/2 | Y₀* (1405) | | Σ (1190) | |
| s/2 = 1/2 | | | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = −1 | | Ξ (1310) | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = 0 | | | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = 1 | | | | |
| \|s/2\| = 1 | E (1440) | | | |

J = 3/2

| \|S/2\| \ T | 0 | 1/2 | 1 | 3/2 |
|---|---|---|---|---|
| 0 | | N* (1512) | | N* (1238) |
| s/2 = −1/2 | Y₀* (1520) | | Y₁* (1385) | |
| s/2 = 1/2 | | | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = 1 | | Ξ* (1532) | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = 0 | | | | |
| \|s/2\| = 1 : s/2 = 1 | | | | |
| \|s/2\| = 1 | | | | |

TABLEAU III.

*Fusion de quatre unités $\frac{1}{2}$ de spin (e)-spin (i) (premiers termes).*

J = 0

| \|S/2\| \ T | 0 | 1/2 | 1/2 | 1 | 3/2 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | η (546) | | | ξ (575) | | δ (625) |
| 1/2 | | | | | M ? (720) | |

J = 1

| \|S/2\| \ T | 0 |
|---|---|
| 0 | $\varphi_0$ (1080) |

J = 2

| \|S/2\| \ T | 0 |
|---|---|
| 0 | f⁰ 1240 |

Ce tableau recouvre manifestement l'essentiel des particules connues, les autres pouvant être attribuées à des fusions plus complexes.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Y. KATAYAMA, J.-P. VIGIER et H. YUKAWA, *Prog. Theor. Physics*, décembre 1962.

(2) J.-P. VIGIER et L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3390.

(3) S. SAKATA, *Prog. Theor. Physics*, 16, 1956, p. 686.

(4) S. BARSHAY et M. SCHWARTZ, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 618.

(5) Y. NAMBU et J. J. SAKURAI, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 377.

(6) D. B. LICHTENBERG, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 860.

(7) K. MATUMOTO, *Prog. Theor. Physics*, 16, 1956, p. 583.

(8) F. HALBWACHS, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 2724; *Nuovo Cimento* (sous presse).

(9) OHNUKI, *Prog. of th. Physics*, 1959.

(10) Des résultats expérimentaux récents obtenus par R. D. Tripp, M. B. Watson et M. Ferro-Luzzi (*Phys. Rev. Letters*, 8, 1962, p. 175) indiquent que, contrairement aux conséquences de cette hypothèse, on a P (K$p\Sigma$) = — 1; ce qui implique qu'une des particules formant Σ soit dans l'état *p*.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Remarques sur une notion de raréfaction d'un ensemble de mesure nulle.* Note (*) de M. **Zenon Moszner**, présentée par M. Maurice Fréchet.

En prenant comme base la notion de raréfaction d'un ensemble de mesure nulle, introduite par É. Borel dans son livre (8) et légèrement modifiée par M. M. Fréchet dans sa Note (9), on se propose de faire quelques remarques au sujet de classe d'ensembles qui ont « le même ordre de raréfaction » que l'ensemble réduit à un point. On fait aussi des remarques au sujet de recherches de couples d'ensembles dont l'un était plus raréfié que l'autre. Enfin, on résoud un problème posé par Borel, et concernant la raréfaction.

On adopte, dans cette Note, toutes les définitions et désignations introduites par M. M. Fréchet dans sa Note (9). Un ensemble du même ordre de raréfaction qu'un ensemble réduit à un point sera appelé, pour abréger, ensemble de raréfaction $\omega^{-1}$ (1).

1. Est exact le théorème suivant :

I. *Tout ensemble qui est la réunion d'un ensemble dénombrable d'ensembles fermés de mesures nulles est de raréfaction* $\omega^{-1}$ (2).

Il en résulte, d'après le théorème [*voir* (9)] :

(★) Si $E \subset F$, alors $\text{Rar}\,E \succsim \text{Rar}\,F$,

le théorème suivant :

II. *Chaque sous-ensemble d'un ensemble de mesure nulle et du type* $F_\sigma$ *est de raréfaction* $\omega^{-1}$.

Ce théorème est un peu plus général que le théorème I, car un ensemble qui est un sous-ensemble d'un ensemble de mesure nulle et du type $F_\sigma$, peut ne pas être lui-même du type $F_\sigma$. Le sous-ensemble Z de l'ensemble ternaire de Cantor C, qui se compose des nombres, dont les représentations dans le système numérique à base 3 sont infinies, étant un sous-ensemble d'un ensemble de mesure nulle et du type $F_\sigma$ (puisque $Z \subset C$, et C est fermé et de mesure nulle), n'est pas lui-même du type $F_\sigma$.

Puisque chaque ensemble borné E, dont la fermeture est de mesure nulle, possède la mesure de Peano-Jordan nulle (c'est-à-dire il existe pour chaque $\varepsilon > 0$ une suite *finie* d'intervalles $I_1, \ldots, I_n$ tels que $E \subset \bigcup_{\nu=1}^{n} I_\nu$ et la somme des longueurs d'intervalles $I_1, \ldots, I_n$ est $< \varepsilon$) et inversement, on peut énoncer le théorème susdit sous la forme suivante :

III. *Tout ensemble qui est la réunion d'un ensemble dénombrable d'ensembles de mesures de Peano-Jordan nulles est de raréfaction* $\omega^{-1}$.

Il résulte de ces théorèmes que la famille d'ensembles de raréfaction $\omega^{-1}$ est très étendue et même trop étendue pour notre intuition.

2. Désignons par :

H, la famille des ensembles dont l'ensemble de fermeture est de mesure nulle;

K, la famille des ensembles qui sont les sous-ensembles des ensembles du type $F_\sigma$ et de mesure nulle;

$K^*$, la famille des ensembles qui sont les réunions des familles au plus dénombrables des ensembles qui ont la mesure de Peano-Jordan nulle;

$K^{**}$, la famille des ensembles qui sont les réunions des familles au plus dénombrables des ensembles, dont les fermetures sont de mesures nulles.

On peut démontrer facilement que

$$(\star\star) \qquad K \neq H \subset K = K^* = K^{**}.$$

Pour démontrer, par exemple, la relation $H \neq K$, il suffit de remarquer que l'ensemble de tous les nombres rationnels ou l'ensemble ternaire de Cantor « complété » ([3]) (c'est-à-dire l'ensemble des nombres dont une représentation dans le système numérique à base 3 ne contient qu'un nombre fini — ou nul — de chiffres 1) appartiennent à K, sans appartenir à H.

Il résulte des relations ($\star\star$) que les théorèmes II et III dans la remarque 1 sont équivalents l'un à l'autre et, de plus, ils sont équivalents au théorème :

IV. *Les ensembles de la famille* $K^{**}$ *sont de raréfaction* $\omega^{-1}$,

étant en même temps des généralisations essentielles des théorèmes mentionnés par M. Fréchet [([9]), ([10])] :

Chaque ensemble au plus dénombrable et tout ensemble de fermeture de mesure nulle, sont de raréfaction $\omega^{-1}$.

3. Le problème fondamental de la théorie de raréfaction est de trouver des couples d'ensembles dont l'un serait plus raréfié que l'autre. Puisque l'ensemble réduit à un point est le plus raréfié possible, alors il est indiqué de prendre pour un de ce couple d'ensembles l'ensemble réduit à un point. Le deuxième ensemble de ce couple, d'après ce qui précède, ne peut pas appartenir à la classe K, ayant en même temps la mesure nulle. Puisqu'il existe, pour chaque ensemble Z de mesure nulle, un ensemble G du type $G_\delta$ de mesure nulle et tel que $Z \subset G$ et puisqu'est exact le théorème ($\star$), alors il faut chercher le second ensemble de ce couple parmi les ensembles qui ont la propriété (P) suivante :

Z est du type $G_\delta$, possède la mesure nulle, n'étant pas en même temps un sous-ensemble d'un ensemble du type $F_\sigma$ et de mesure nulle.

Remarquons qu'il existe des ensembles qui ont la propriété (P). Tel est, par exemple, tout ensemble E du type $G_\delta$, de mesure nulle, qui contient l'ensemble de tous les nombres rationnels. Il me semble intuitivement qu'un tel ensemble est moins raréfié que l'ensemble réduit à un seul point, mais je ne sais pas le démontrer. Le problème fondamental de la théorie de la raréfaction reste alors ouvert.

4. Dans son livre ([8]), si plein d'idées et de notions nouvelles et très importantes, Borel a donné quelques méthodes qui — à son avis — permettent de construire des ensembles de plus en plus raréfiés [([8]), p. 165-166 et 193-198]. Si nous prenons en considération cette notion de raréfaction, qui est l'objet de cette Note, ses affirmations ne sont pas, en général, exactes.

En effet, si l'on suppose que la série $s=\sum_{\nu=1}^{\infty} u_\nu$ convergente à termes positifs, qui joue un rôle fondamental dans sa méthode première [([8]), p. 165-166], remplisse les conditions suivantes :

$$\lim_{n\to\infty}\left(2^{n-1}\sum_{\nu=n}^{\infty}u_\nu\right)=0 \quad \text{et} \quad u_n \geqq \sum_{\nu=n+1}^{\infty} u_\nu \quad \text{pour tout } n,$$

dans ce cas, l'ensemble E formé par sa méthode est de raréfaction $\omega^{-1}$.

De plus, si l'on déduit de l'ensemble E un ensemble de mesure nulle partout dense, en procédant comme pour l'ensemble ternaire de Cantor aux pages 157-158 du livre ([8]), on obtient aussi un ensemble de raréfaction $\omega^{-1}$. Tout cela résulte des théorèmes dans la remarque 1.

De là, si l'on prend pour $s$ des séries

$$\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{3^\nu},\quad \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{4^\nu},\quad \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{5^\nu},\quad \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{6^\nu},\quad \ldots,$$

on obtiendra les séries de convergence de plus en plus rapides, pour lesquelles les ensembles E en question sont du même ordre de raréfaction; ils ne sont pas alors de plus en plus raréfiés (contrairement à l'affirmation de Borel à la page 166).

S'il s'agit de la méthode d'itération, qui est présentée par Borel aux pages 193-198, remarquons que si nous appliquons cette méthode à un ensemble de mesure nulle non dénombrable et de raréfaction $\omega^{-1}$ (il existe de tels ensembles, d'après les théorèmes dans la remarque 1, par exemple l'ensemble ternaire de Cantor et les autres plus généraux), nous recevrons des ensembles du même ordre de raréfaction, et non pas des ensembles de plus en plus raréfiés, même si nous supposons que la correspondance dans la méthode d'itération ne soit pas « trop singulière » au sens de Borel (p. 193). En particulier, l'ensemble E des points dont l'abscisse

s'écrira avec les seuls chiffres 0 et 3 dans le système de base 4 (considéré par Borel à la page 194), est de raréfaction $\omega^{-1}$ et, de là, tous ses itérés successifs ont le même ordre de raréfaction.

5. Dans son livre [(8), p. 198-199] Borel a posé « la question de savoir s'il existe des ensembles non dénombrables qui sont plus raréfiés (4) que tout ensemble non dénombrable donné ». Ensuite il a expliqué qu'il pense « que la question doit être résolue par la négative (5) ».

Remarquons que si nous nous basons sur cette notion de raréfaction qui est l'objet de cette Note, dans ce cas il existe beaucoup d'ensembles non dénombrables qui sont au moins aussi raréfiés que tout ensemble non dénombrable donné. Tels sont tous les ensembles non dénombrables qui sont de raréfaction $\omega^{-1}$.

*Remarque finale.* — Toutes les affirmations, données dans cette Note, seront démontrées ailleurs.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Le symbole $1/\omega$ (que nous écrivons pour commodité sous la forme $\omega^{-1}$) est introduit par Borel dans son livre (8), p. 187, où il donne une représentation symbolique de raréfaction. Pour cette représentation, *voir* aussi la Note (10).

(2) Voir la Note (10) de M. Fréchet. Ce théorème est démontré par M. Choquet dans une lettre à M. Fréchet et, simultanément et indépendamment, par moi.

(3) Ce terme est introduit par M. Fréchet.

(4) Il est évident que le terme « plus raréfiés » doit être dans notre terminologie remplacé par « au moins aussi raréfiés », car, dans le cas contraire, la réponse à la question posée serait évidemment négative (aucun ensemble ne peut pas être plus raréfié que lui-même).

(5) A la suite de cette phrase Borel écrit « ... bien que M. Sierpinski ait " défini " un ensemble satisfaisant à la condition posée ». M. Sierpinski a bien voulu m'informer qu'il a démontré dans la Note (6) le théorème suivant :

Il existe des ensembles Z indénombrable qui possèdent la propriété (C) suivante : quelle que soit la suite infinie des nombres positifs $a_1, a_2, a_3, \ldots$ il existe une suite infinie d'intervalles $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \ldots$ recouvrant Z et telle que la longueur de l'intervalle $\delta_n$ est $a_n$ pour $n = 1, 2, 3, \ldots$.

Dans la démonstration de ce théorème, il s'est basé sur l'hypothèse du continu, et probablement pour cette raison Borel a écrit dans la suite « ... la " définition " de M. Sierpinski rentre dans la catégorie des définitions qui ne me paraissent pas satisfaisantes ».

Au sujet des ensembles qui possèdent la propriété (C), *voir* aussi la Note (7) de M. E. Szpilrajn-Marczewski.

(6) W. Sierpinski, *Fund. Math.*, 11, 1928, p. 302-304.

(7) E. Szpilrajn, *Fund. Math.*, 15, 1930, p. 126-127.

(8) É. Borel, *Éléments de la théorie des ensembles*, 1949.

(9) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1245.

(10) M. Fréchet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2033.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la stabilité des décompositions en arithmétique des lois de probabilité.* Note (*) de M. **Roger Cuppens**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note, nous démontrons que si une fonction de répartition $F_j$ est voisine d'une fonction de répartition F, alors les composantes de $F_j$ sont voisines des composantes de F. Plus précisément on a le

Théorème. — *Soit* F $(x)$ *une fonction de répartition de probabilité et* $K_F$ *la classe des composantes de* F.

*Nous considérons une suite* $F_j$ *de fonctions de répartition telle que*

$$\mathcal{L}(F_j, F) = \varepsilon_j \underset{j \to \infty}{\longrightarrow} 0,$$

*où* $\mathcal{L}$ (F, G) *désigne la distance (de Paul Lévy) des fonctions de répartition* F *et* G. *Considérons une décomposition de* $F_j$ :

$$F_j = F_{1j} \star F_{2j}$$

*et formons*

$$\delta_j = \inf_{G \in K_F} \{ \mathcal{L}(F_{1j}, G) \}.$$

*Alors*

$$\lim_{j \to \infty} \delta_j = 0.$$

*Démonstration.* — Nous supposons que dans les conditions du théorème, il existe une suite $F_{1j}$ telle que

$$\limsup_{j \to \infty} \delta_j = \eta \geqq 0.$$

Il existe alors une sous-suite $\{ F_{1j_k} \}$ de $\{ F_{1j} \}$ telle que

$$\delta_{j_k} \geqq \frac{\eta}{2}.$$

Or puisque $F_{1j_k}$ est une composante de $F_{j_k}$ qui converge (au sens de la convergence faible) vers F lorsque $k \to \infty$, nous avons

$$\lim_{k \to \infty} F_{1j_k}(-\infty) = 0; \qquad \lim_{k \to \infty} F_{1j_k}(+\infty) = 1.$$

Pour voir ceci, il suffit de considérer des fonctions de répartition dont la valeur moyenne est nulle et d'utiliser le théorème connu sur la fonction de concentration de Lévy d'une somme.

Donc [*cf.* par exemple théorème 0.2.1 de (1)] l'ensemble $\{ F_{1j_k} \}$ est compact et nous pouvons en extraire une sous suite $\{ F'_{1j_k} \}$ qui converge faiblement vers une fonction de répartition $F_1$. De plus

$$(1) \qquad \inf_{G \in K_F} \{ \mathcal{L}(F_1, G) \} \geqq \frac{\eta}{2}.$$

Nous considérons l'ensemble $\{ F'_{2/k} \}$ tel que

$$F'_{1/k} \star F'_{2/k} = F'_{/k}.$$

Nous démontrons de même qu'il est compact et qu'il contient une sous suite $\{ F'_{2/k} \}$ qui converge faiblement vers une fonction de répartition $F_2$. D'après la construction, on a

$$F_1(x) \star F_2(x) = F(x)$$

en tout point de continuité de $F_1$, $F_2$, F. Ceci signifie que nous pouvons prendre $F_1 \in K_F$, ce qui contredit (1) et démontre notre théorème.

Ce théorème contient comme corollaire le théorème de Paul Lévy [théorème 2 de (2)] sur la « stabilité » de la décomposition des lois normales et le théorème 11.2.1 de (1) de Linnik.

Plus généralement, notre théorème montre que tout théorème d'arithmétique des lois de probabilité décrivant une famille $K_F$ entraîne un théorème de stabilité correspondant [pour la notion de théorème de stabilité, *voir* (1), chap. XI, § 1].

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) Y. V. LINNIK, *Décompositions des lois de probabilité*, Gauthier-Villars, Paris.

(2) P. LÉVY, *Théorie de l'addition des variables aléatoires*, Gauthier-Villars, Paris.

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Sur une équation fonctionnelle matricielle.* Note (*) de M. **Octavian E. Gheorghiu**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Solution générale d'une certaine équation fonctionnelle matricielle par une formule. L'équation (1) étend la propriété du développement d'un déterminant nul, par la règle de Laplace.

Dans cette Note on propose de résoudre une équation fonctionnelle matricielle avec une seule fonction matrice d'ordre $(m, n)$ à deux variables matrices carrées permutables d'ordre $(s, s)$ appartenant au domaine de définition $\mathfrak{M}_s$, construit sur le corps de nombres réels R.

La forme de l'équation fonctionnelle est la suivante :

$$(1)\quad \begin{aligned} &F[x_1y_2 - x_2y_1,\ z_2t_3 - z_3t_2] \\ &+ F[x_1z_2 - x_2z_1,\ t_2y_3 - t_3y_2] \\ &+ F[x_2t_2 - x_2t_1,\ y_2z_3 - y_3z_2] + F[t_1z_2 - t_2z_1,\ y_2x_3 - y_3x_2] \\ &+ F[y_1t_2 - y_2t_1,\ z_2x_3 - z_3x_2] + F[z_1y_2 - z_2y_1,\ t_2x_3 - t_3x_2] = 0 \end{aligned}$$

dans laquelle $x_i$, $y_i$, $z_i$, $t_i \in \mathfrak{M}_s$, où $i = 1, 2, 3$, et la fonction F établit une correspondance entre une paire de matrices et une matrice de l'ensemble $M_{m,n}$ des matrices de l'ordre $(m, n)$ construites avec des éléments du corps R de nombres réels.

Pour résoudre l'équation fonctionnelle (1) on met en évidence les propriétés des fonctions matricielles $F[u, v]$ :

1° $F[0, 0] \equiv 0$;

2° $F[u, 0] \equiv 0$ et $F[0, v] \equiv 0$;

3° $F[u, v] + F[-u, v] \equiv 0$ et $F[u, v] + F[u, -v] \equiv 0$.

On obtient ces propriétés en prenant pour les variables $x$, $y$, $z$, $t$ des valeurs particulières. En prenant dans (1)

$$y_1 = x_1 = t_1 = x_2 = t_2 = x_3 = y_3 = z_3 = 0, \qquad y_2 = t_3 = e$$

(matrice unité), on obtient

4° $F[u, v] = -F[uv, -e] = G(uv)$.

En introduisant la fonction G dans l'équation (1) et faisant ensuite

$$x_2 = y_2 = z_2 = t_2 = e; \qquad x_3 - y_3 = x_3 - z_3 = x_3 - t_3 = e,$$

on obtient pour la fonction G l'équation fonctionnelle matricielle

$$(2)\qquad G(t_1 - z_1) + G(z_1 - y_1) + G(y_1 - t_1) = 0.$$

En tenant compte des propriétés de la fonction G, déduites des propriétés de la fonction F, on tire de la relation (2) l'équation fonctionnelle de Cauchy

$$(3)\qquad G(t_1 + z_1) = G(z_1) + G(t_1).$$

La solution générale continue, bornée, mesurable, etc. [*voir* J. Aczél ([1]), p. 240] est

$$(4) \qquad G(t) = A.t.B,$$

où A est une matrice constante et arbitraire d'ordre $(m, s)$, $t \in \mathfrak{M}_s$ et B est une autre matrice constante arbitraire d'ordre $(s, n)$.

D'après la formule (4), la solution générale, continue, bornée, mesurable, etc. de l'équation fonctionnelle matricielle (1) a la forme suivante :

$$(5) \qquad F[u, v] = A.u.v.B.$$

Si l'on remplace la solution générale (5) dans l'équation fonctionnelle (1) celle-ci devient une identité

$$A.O.B \equiv O.$$

*Observation.* — Dans le cas le plus simple, où toutes les matrices sont de l'*ordre un*, soit des grandeurs (quantités) scalaires habituelles, (1) définit alors une fonction réelle de deux variables réelles et la solution générale est, d'après (5)

$$(6) \qquad f(x, y) = Cxy,$$

C étant une constante réelle arbitraire, et $x, y \in R$. Alors (1) peut être condensée sous la forme

$$(7) \qquad C \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 & t_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 & t_2 \\ x_2 & y_2 & z_2 & t_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 & t_3 \end{vmatrix} \equiv 0.$$

Donc (1) représente dans ce cas particulier le développement par la règle de Laplace du déterminant nul (7).

Dans le cas général l'équation (1) donne dans le champ des matrices une extension de cette dernière propriété sans interprétation possible analogue à celle du cas scalaire.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) J. Aczél, *Vorlesungen über Funktionalgleichungen und ihre Anwendungen*, Basel-Stuttgart-Berlin, 1961.

(*Str. Traian Lalescu* 1, *Timişoara, R. P. Roumanie.*)

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur une équation intégrale de la théorie du réglage automatique.* Note de M. **Constantin Corduneanu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Considérons l'équation intégrale non linéaire

$$\sigma(t) = f(t) + \int_0^t k(t-\tau)\,\varphi(\sigma(\tau))\,d\tau, \tag{E}$$

les fonctions réelles $f(t)$, $k(t)$ et $\varphi(\sigma)$ satisfaisant aux conditions :

A. $f(t)$ est définie sur $t \geqq 0$ et $f'(t)$, $f''(t) \in L_1(0, \infty)$;

B. $k(t) = h(t) - \rho$, $\rho > 0$, $h(t)$ étant définie sur $t \geqq 0$ et telle que

$$h(t),\ h'(t) \in L_1(0, \infty) \cap L_2(0, \infty);$$

C. $\varphi(\sigma)$ est continue sur l'axe réel et $\sigma\varphi(\sigma) > 0$ pour $\sigma \neq 0$;

D. Si

$$H(i\omega) = \int_0^\infty h(t) \exp\{-i\omega t\}\,dt \qquad \text{et} \qquad G(i\omega) = H(i\omega) - \rho(i\omega)^{-1},$$

il existe $q \geqq 0$ tel que

$$\operatorname{Re}\{(1 + i\omega q)\,G(i\omega)\} \leqq 0 \qquad (\omega \neq 0).$$

Théorème. — *Les conditions* A, B, C, D *étant satisfaites, il existe au moins une solution* $\sigma(t)$ *de l'équation* (E), *définie sur* $t \geqq 0$. *Une telle solution satisfait à la condition*

$$\lim \sigma(t) = 0 \qquad (t \to +\infty). \tag{1}$$

La démonstration de ce théorème sera la conséquence de quelques propositions que nous allons établir.

Proposition 1. — *Admettons les conditions* A, B, C, D *et l'existence d'une solution* $\sigma(t)$ *de* (E), *définie sur* $t \geqq 0$. *Alors, on aura* (1).

En suivant la méthode de V. M. Popov [(1), (2)], soit

$$\varphi_t(\tau) = \varphi(\sigma(\tau)) \quad \text{sur } 0 \leqq \tau \leqq t \qquad \text{et} \qquad \varphi_t(\tau) = 0 \quad \text{sur } \tau > t.$$

Posons

$$\lambda_t(\tau) = \int_0^\tau [h(\tau-\xi) + q\,h'(\tau-\xi)]\,\varphi_t(\xi)\,d\xi + q\,k(0)\,\varphi_t(\tau) \qquad (\tau \geqq 0). \tag{2}$$

En tenant compte de (E), de l'équation qu'on obtient de (E) par dérivation

$$\sigma'(t) = f'(t) + k(0)\,\varphi(\sigma(t)) + \int_0^t h'(t-\tau)\,\varphi(\sigma(\tau))\,d\tau, \tag{3}$$

et de la définition de $\lambda_t(\tau)$, on peut écrire

$$\lambda_t(\tau) = \sigma(\tau) + q\sigma'(\tau) - [f(\tau) + q f'(\tau)] + \rho\int_0^\tau \varphi(\sigma(\xi))\,d\xi \qquad (0 \leqq \tau \leqq t), \tag{4}$$

$$\lambda_t(\tau) = \int_0^t [h(\tau-\xi) + q\,h'(\tau-\xi)]\,\varphi(\sigma(\xi))\,d\xi \qquad (\tau > t). \tag{5}$$

Il est aisé de voir que $\lambda_t(\tau) \in L_1(0, \infty) \cap L_2(0, \infty)$. On aura

(6) $$L_t(i\omega) = \int_0^{\infty} \lambda_t(\tau) \exp\{-i\omega\tau\} d\tau = [(1 + i\omega q) H(i\omega) - q\rho] F_t(i\omega),$$

où

$$F_t(i\omega) = \int_0^{\infty} \varphi_t(\tau) \exp\{-i\omega\tau\} d\tau.$$

Le théorème de Parseval nous donne

(7) $$\rho(t) = \int_0^t \lambda_t(\tau) \varphi(\sigma(\tau)) d\tau = \int_0^{\infty} \lambda_t(\tau) \varphi_t(\tau) d\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} L_t(i\omega) \overline{F}_t(i\omega) d\omega.$$

La relation (6) et le fait que $\rho(t)$ est réel, nous permettent d'écrire

(8) $$\rho(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Re}\{(1 + i\omega q) G(i\omega)\} | F_t(i\omega) |^2 d\omega \leqq 0,$$

en tenant compte aussi de la condition D. Les relations (8), (7) et (4) nous donnent l'inégalité

(9) $$\int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \sigma(\tau) d\tau + q \int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \sigma'(\tau) d\tau + \rho \int_0^t \left\{ \int_0^t \varphi(\sigma(\xi)) d\xi \right\} \varphi(\sigma(\tau)) d\tau$$
$$- \int_0^t [f(\tau) + q f'(\tau)] \varphi(\sigma(\tau)) d\tau \leqq 0.$$

Posons maintenant

$$F(\sigma) = \int_0^{\sigma} \varphi(u) du, \qquad \Phi(t) = \int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) d\tau.$$

On a

(9′) $$\int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \sigma(\tau) d\tau + q F(\sigma(t)) + \frac{1}{2} \rho \Phi^2(t)$$
$$- \int_0^t [f(\tau) + q f'(\tau)] \varphi(\sigma(\tau)) d\tau - q F(f(0)) \leqq 0.$$

Mais

(10) $$\int_0^t [f(\tau) + q f'(\tau)] \varphi(\rho(\tau)) d\tau = [f(t) + q f'(t)] \Phi(t)$$
$$- \int_0^t [f'(\tau) + q f''(\tau)] \Phi(\tau) d\tau,$$

ce qui nous donne

(11) $$\left| \int_0^t [f(\tau) + q f'(\tau)] \varphi(\sigma(\tau)) d\tau \right| \leqq K \sup | \Phi(\tau) | \qquad (0 \leqq \tau \leqq t),$$

K étant un nombre qui dépend seulement de $f$. Des inégalités (9′) et (11) il s'ensuit

(9″) $$\int_0^t \varphi(\sigma(\tau)) \sigma(\tau) d\tau + q F(\sigma(\tau)) + \frac{1}{2} \rho \Phi^2(t) - K \sup_{0 \leqq \tau \leqq t} | \Phi(\tau) | - q F(f(0)) \leqq 0.$$

Les deux premiers termes du premier membre de (9″) étant non négatifs (d'après la condition C), on aura

(12) $$\Phi^2(t) - 2K\rho^{-1} \sup_{0 \leqq \tau \leqq t} | \Phi(\tau) | - 2q\rho^{-1} F(f(0)) \leqq 0.$$

Soit T $(t)$ le plus grand nombre réel tel que

$$(0 \leqq T(t) \leqq t, \qquad \Phi(T(t)) = \sup |\Phi(\tau)| \qquad (0 \leqq \tau \leqq t).$$

En remplaçant $t$ par T $(t)$ dans (12), il en résulte

$$(13) \qquad \Phi^2(T(t)) - 2K\rho^{-1}\Phi(T(t)) - 2q\rho^{-1}F(f(0)) \leqq 0,$$

ce qui nous permet d'écrire

$$(14) \qquad \Phi(t) \leqq \Phi(T(t)) \leqq K\rho^{-1} + [K^2\rho^{-2} + 2q\rho^{-1}F(f(0))]^{\frac{1}{2}} = \alpha(F(f(0))),$$

$\alpha(r)$ étant évidemment continue. Donc $\Phi(t)$ est bornée sur $t \geqq 0$. De l'équation (E) on obtient

$$(15) \qquad \sigma(t) = f(t) + k(0)\Phi(t) - \int_0^t h'(t-\tau)\Phi(t)\,d\tau.$$

Par conséquent,

$$(16) \qquad |\sigma(t)| \leqq M + \left[|k(0)| + \int_0^\infty |h'(t)|\,dt\right]\alpha(F(f(0))) = \beta(F(f(0))) \qquad (t \geqq 0),$$

M étant tel que $|f(t)| \leqq M$ sur $t \geqq 0$. Donc, $\sigma(t)$ est bornée sur $t \geqq 0$. La relation (3) nous montre que $\sigma'(t)$ est aussi bornée sur $t \geqq 0$. Par conséquent, $\sigma(t)$ est uniformément continue sur $t \geqq 0$. Remarquons encore que (9″) et (14) nous donnent

$$(17) \qquad \int_0^t \varphi(\sigma(\tau))\sigma(\tau)\,d\tau \leqq K\alpha(F(f(0))) + qF(f(0)).$$

La fonction $\Psi(t) = \int_0^t \varphi(\sigma(\tau))\,\sigma(\tau)\,d\tau$ admet donc une limite finie pour $t \to +\infty$ et sa dérivée est uniformément continue sur $t \geqq 0$. D'après un lemme de I. Barbălat ([3]), $\varphi(\sigma(t))\,\sigma(t) \to 0$ pour $t \to +\infty$, ce qui démontre (1).

Proposition 2. — *Admettons que* $f(t)$ *et* $k(t)$ *sont continues sur* $t \geqq 0$ *et que* $\varphi(\sigma)$ *satisfait à la condition de Lipschitz*

$$(18) \qquad |\varphi(\sigma) - \varphi(\xi)| \leqq L|\sigma - \xi|, \qquad -\infty < \sigma, \quad \xi < +\infty.$$

*Alors, l'équation* (E) *admet une seule solution* $\sigma(t)$ *définie sur* $t \geqq 0$.

La méthode des approximations successives est applicable. La convergence est uniforme sur tout intervalle borné de $t \geqq 0$.

Proposition 3. — *Soit* $\varphi(\sigma)$ *une fonction qui satisfait à la condition* C *et* $T > 0$. *Il existe alors une suite de fonctions* $\{\varphi_n(\sigma)\}$ *telle que* $\varphi_n(\sigma) \to \varphi(\sigma)$ *uniformément pour* $|\sigma| \leqq T$ *et chaque* $\varphi_n(\sigma)$ *satisfait à la condition* C *et à la condition de Lipschitz.*

En effet, on peut définir $\varphi_n(\sigma)$ de la manière suivante. Divisons l'intervalle $[-T, T]$ en $2n$ partie, à l'aide des points $\sigma_k = kTn^{-1}$, $k = 0, \pm 1, \ldots, \pm n$. $\varphi_n(\sigma)$ sera la fonction dont le graphique, sur $|\sigma| \leqq T$, est la ligne polygonale ayant pour sommets successifs les points $(\sigma_k, \varphi(\sigma_k))$. Pour $\sigma < -T$

on peut poser $\varphi_n(\sigma) = \varphi_n(-T)$ et pour $\sigma > T$, $\varphi_n(\sigma) = \varphi_n(T)$. Les fonctions $\varphi_n(\sigma)$ définies plus haut satisfont évidemment aux conditions exigées dans l'énoncé.

*Démonstration du théorème.* — Soit $T > \beta(F(f(o)))$ et soient $\varphi_n(\sigma)$ des fonctions satisfaisant aux conditions de la proposition 3. Si $F_n(\sigma) = \int_0^\sigma \varphi_n(u)\,du$, on aura $T > \beta(F_n(f(o)))$ pour $n > N$. Considérons les équations

$$(E_n) \qquad \sigma(t) = f(t) + \int_0^t k(t-\tau)\,\varphi_n(\sigma(\tau))\,d\tau \qquad (n > N).$$

L'équation $(E_n)$ admet une seule solution $\sigma_n(t)$, définie sur $t \geqq o$ et telle que

$$|\sigma_n(t)| \leqq \beta(F_n(f(o))) < T.$$

En tenant compte de la relation analogue à la relation (3), on obtient $|\sigma'_n(t)| \leqq T_1$, $T_1$ étant indépendant de $n$. Par conséquent, la suite $\{\sigma_n(t)\}$ est uniformément bornée et également continue sur $t \geqq o$. On peut donc extraire une sous-suite qui converge uniformément sur tout intervalle borné de $t \geqq o$. Sans restreindre la généralité, on peut supposer que la suite $\{\sigma_n(t)\}$ est uniformément convergente sur tout intervalle borné de $t \geqq o$. En posant

$$\lim \sigma_n(t) = \sigma(t) \qquad (n \to \infty)$$

et en faisant $n \to \infty$ dans la relation

$$\sigma_n(t) = f(t) + \int_0^t k(t-\tau)\,\varphi_n(\sigma_n(\tau))\,d\tau,$$

on obtient l'équation (E), ce qui démontre le théorème.

Le résultat de V. M. Popov ([2]) concernant la stabilité absolue de la solution nulle de système

$$(S) \qquad x' = Ax + b\,\varphi(\sigma), \qquad \xi' = \varphi(\sigma), \qquad \sigma = (c, x) - \rho\xi \quad (\rho > o),$$

où A est une matrice dont les racines caractéristiques ont les parties réelles négatives et $\varphi(\sigma)$ satisfait à la condition C, est un cas particulier du théorème plus haut démontré. En effet, si $X(t)$ est la matrice définie par $X' = AX$, $X(o) = E$, alors la fonction $\sigma$ qui figure dans (S) satisfait à l'équation (E), où

$$f(t) = (c, X(t)x_0) - \rho\xi_0, \qquad h(t) = (c, X(t)b) - \rho.$$

En terminant, je voudrais remarquer qu'il est possible d'affaiblir la condition C, tout en gardant le schéma de la démonstration.

(*) Séance du 8 avril 1963.
(1) *Studii si Cerc. Energetică*, 9, 1959, p. 547-680.
(2) *Avtomatika i Telemechanika*, 22, 1961, p 961-979.
(3) *Rev. Math. pures et appl.*, 4, 1959, p. 267-270.

(*Séminaire de Mathématiques « A. Myller », Université de Jassy, Roumanie.*)

TRANSFORMATIONS INTÉGRALES. — *Sur certaines inégalités intégrales concernant la théorie du réglage automatique.* Note (*) de M. **Vasile-Mihai V. Popov**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit la transformation intégrale

$$y(t)=\int_{-\infty}^{t} k(t-s)\,x(s)\,ds, \tag{1}$$

où $k(t)$ est une fonction continue et bornée, à valeurs complexes, définie pour $t \geqq 0$ et $x(t)$ appartient à la famille des fonctions à valeurs complexes, continues par portions, vérifiant pour $t<0$ une inégalité de la forme $|x(t)| \leqq K_0 e^{\alpha t}$, $K_0>0$, $\alpha>0$, et jouissant aussi de la propriété suivante : pour chaque $x(t)$ appartenant à la famille considérée, on peut trouver deux constantes $K_1$ et $K_2$, $K_1 \geqq 0$, $K_2 \geqq 0$, telles que l'inégalité

$$\mathrm{Re}\int_{-\infty}^{t} \overline{x(s)}\,y(s)\,ds \leqq K_1+K_2 \sup_{s\leqq t}|y(s)| \tag{2}$$

soit vérifiée quel que soit $t$.

Dans ce qui suit, on considérera que la fonction $k(t)$ est prolongée pour $t<0$ à l'aide de la relation

$$k(-t)=\overline{k(t)}. \tag{3}$$

2. *Définition.* — On dira que la transformation (1) est « hyperstable » si, quelle que soit la fonction $x(t)$ ayant les propriétés énumérées au point 1, il existe une constante K telle que la fonction $y(t)$ vérifie l'inégalité

$$|y(t)| \leqq K. \tag{4}$$

Théorème 1. — *Pour que la transformation* (1) *soit hyperstable, il faut et il suffit que la fonction $k(t)$ [prolongée à l'aide de la relation* (3)] *soit positivement définie.*

3. La démonstration utilise la proposition suivante :

Proposition 1. — *Si la fonction $k(t)$ est positivement définie, alors, quels que soient les nombres complexes $c_n$, $n=1, 2, \ldots, N$, et les nombres réels positifs ou nuls $T_n$, $n=1, 2, \ldots, N$, on a l'inégalité*

$$\left|\mathrm{Re}\sum_{n=1}^{N} c_n\int_{-\infty}^{t} k(t-T_n-s)\,x(s)\,ds\right| \leqq \left|\mathrm{Re}\int_{-\infty}^{t}\overline{x(s)}\,y(s)\,ds\right| \cdot \left|\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N} c_m k(T_m-T_n)\,\bar{c}_n\right|, \tag{5}$$

*où $x(t)$ est une fonction vérifiant les conditions du paragraphe 1, sauf la condition relative à l'inégalité* (2), *et $y(t)$ vérifie* (1).

L'inégalité (5) est une conséquence de l'inégalité

$$\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N} c_m k(T_m - T_n)\,\bar{c}_n + 2\mu\left|\operatorname{Re}\sum_{m=1}^{N} c_n \int_{-\infty}^{t} k(t - T_n - s)\,x(s)\,ds\right| + 2\mu^2 \operatorname{Re}\int_{-\infty}^{t}\overline{x(s)}\,ds\int_{-\infty}^{s} k(s-r)\,x(r)\,dr \geqq 0$$

qui est valable quel que soit $\mu$ et qui peut être établie assez directement en recourant à la définition des fonctions positivement définies [1].

En se servant de l'inégalité (5) pour $N = 1$, $c_1 = e^{i\beta}$, $T_1 = 0$, de l'inégalité (2) et en choisissant convenablement $\beta$, on obtient

$$|y(t)| \leqq 2k(0)\left(K_1 + K_2 \sup_{s\leqq t}|y(s)|\right).$$

Puisque cette inégalité est vérifiée quel que soit $t$, on en déduit facilement que $y(t)$ vérifie une inégalité de la forme (4).

Supposons maintenant que la fonction continue et bornée $k(t)$ ne soit pas positivement définie. Dans ce cas, il existe un nombre positif $\gamma$, tel que la fonction $e^{-\gamma t}k(t)$ n'est pas positivement définie. Il existe alors un nombre réel $\omega_0$ tel que la partie réelle de l'expression

$$Z(\omega_0) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega_0 t}\,e^{-\gamma t}\,k(t)\,dt$$

soit négative. On peut voir que la fonction

$$x_0(t) = e^{\gamma t - i\omega_0 t}$$

vérifie toutes les conditions énumérées au paragraphe 1 tandis que la fonction correspondante $y_0(t)$ n'est pas bornée, ce qui démontre que la transformation (1) n'est pas hyperstable et termine la démonstration du théorème 1.

4. Supposons que la fonction $x(t)$ vérifie les conditions 1 et aussi les conditions

$$|x(t)| \leqq K_3, \tag{6}$$

$$\operatorname{Re}\int_{-\infty}^{t}\overline{x(s)}\,y(s)\,ds \leqq K_1 + K_2 \sup_{s\leqq t}|y(s)|\int_{-\infty}^{t}\psi(|y(s)|)\,ds, \tag{7}$$

où $\psi(r)$ est une fonction continue, définie pour $r \geqq 0$, positive pour $r > 0$ et nulle pour $r = 0$. On peut formuler le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Si la transformation* (1) *est hyperstable, la transformée* $y(t)$ *de toute fonction* $x(t)$ *vérifiant les conditions ci-dessus possède la propriété*

$$\lim_{t\to\infty} y(t) = 0, \tag{8}$$

En effet, si dans l'inégalité (5) on considère $N = 2$, $c_1 = -c_2 = e^{i\beta}$, $T_1 = 0$, $T_2 = T$, et l'on utilise les inégalités (2) et (4), on obtient (en choisis-

sant $\beta$ convenablement)

$$\left| y(t) - y(t-T) - \int_{t-T}^{t} k(t-T-s)\, x(s)\, ds \right| \leqq K_4 (k(0) - \operatorname{Re} k(T))$$

et l'on en déduit que la fonction $y(t)$ est uniformément continue.

Puisque $\operatorname{Re} \int_{-\infty}^{t} \overline{x(s)}\, y(s)\, ds \geqq 0$, on déduit de (7) et de (4) :

$$\int_{-\infty}^{t} \psi(|y(s)|)\, ds \leqq K_5$$

et la relation (8) découle du lemme de I. Barbalat ([2]).

5. Comme application illustrative, considérons le système

$$\frac{dz}{dt} = Az + b\varphi(\sigma), \tag{9}$$

$$\sigma = c^{\star} z, \tag{10}$$

où $z$, $b$ et $c$ sont des vecteurs à $n$ dimensions, A est une matrice $n \times n$, et $\varphi(\sigma)$ est une fonction scalaire continue du scalaire $\sigma$ ayant la propriété $\varphi(\sigma)\,\sigma < 0$ pour $\sigma \neq 0$ et $\varphi(0) = 0$. On suppose que les vecteurs $A^j b$, $j = 1, 2, \ldots, n-1$ sont linéairement indépendants. On obtient de (9)-(10) l'équation intégrale

$$\sigma(t) = c^{\star} e^{At} z(0) + \int_{0}^{0} c^{\star} e^{A(t-s)}\, b\, \varphi(\sigma(s))\, ds.$$

Cette équation peut être ramenée à la forme (1) en définissant $k(t) = c^{\star} e^{At} b$. En effet, il existe une fonction $x_0(t)$ telle qu'on ait, quel que soit $t$ :

$$c^{\star} e^{At} z(0) + \int_{-\infty}^{t} c^{\star} e^{A(t-s)}\, x_0(s)\, ds$$

et telle que la fonction

$$x(t) = \begin{cases} x_0(t) & \text{pour } t < 0, \\ \varphi(\sigma(t)) & \text{pour } t \geqq 0 \end{cases}$$

vérifie toutes les conditions 1. La fonction $y(t)$ est alors égale à $\sigma(t)$ pour $t \geqq 0$. A l'aide du théorème 1, on déduit que, si $k(t)$ est positivement définie, $\sigma(t)$ est bornée. On en déduit que $x(t)$ vérifie aussi les conditions 4, la fonction $\psi(|y|)$ étant égale à $-\varphi(y)\, y$. Le théorème 2 nous donne alors $\lim_{t \to \infty} \sigma(t) = 0$.

Ce résultat permet de généraliser les conditions obtenues antérieurement par l'auteur dans le même problème ([3]).

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) S. Bochner, *Vorlesungen über Fouriersche Integrale*.

([2]) I. Barbălat, *Rev. Math. pures et appl.*, Acad. R. P. R., 4, n° 2, 1959, p. 267-270.

([3]) V. M. Popov, *Revue d'él. et d'én.*, Acad. R. P. R., 5, n° 1, 1960, p. 73-88.

(*Institut de Mathématiques,*
*str. M. Eminescu*, 47, *Bucarest*, R. P. R).

LINGUISTIQUE QUANTITATIVE. — *Automates finis, progressions arithmétiques et grammaires à un nombre fini d'états.* Note (*) de M. **Solomon Marcus**, présentée par M. Paul Montel.

En utilisant l'équivalence entre les automates finis et les grammaires à un nombre fini d'états, on obtient des critères de représentation d'un événement en automates finis.

Soit V un ensemble fini et non vide. D'après [1], un automate fini sur V est un système $A = \{S, f, s_0, F\}$, où S est un ensemble fini et non vide, $f$ est une application de $S \times V$ dans S, $s_0 \in S$ et $F \subset S$. Désignons par D le semi-groupe libre engendré par V; D contient aussi la suite $z$ telle que $xz = zx = x$ pour chaque $x \in D$.

Si $x \in D$ et $x = v_1 v_2 \ldots v_n$, on dit que $x$ a la longueur égale à $n$.

La fonction $f$ peut être prolongée sur $S \times D$, en posant $f(s, z) = s$ pour chaque $s \in S$; $f(s, xv) = f(f(s, x), v)$ pour $s \in S$, $x \in D$ et $v \in V$.

Si, pour $x \in D$, on a $f(s_0, x) \in F$, on dira que $x$ est accepté par A.

Désignons par D (A) l'ensemble des éléments de D différents de $z$ et acceptés par A [[1], [2]]. D (A) est l'*événement représenté dans* A.

Une *grammaire à un nombre fini d'états* sur V est un système $G = \{S, V_0, s_0, T\}$, où $V_0 = V \cup \{v_0\}$, $v_0$ est tel que $xv_0 = v_0 x = x$ pour chaque $x \in D$, tandis que T est une partie du produit cartésien $S \times V_0 \times S_0$ (S, V, $s_0$ et D ont la signification ci-dessus) [3]. Soit $x \in D$, $x = v_{i_1} v_{i_2} \ldots v_{i_p}$. On dira que $x$ est engendré par G s'il existe une suite $s_{i_1}, s_{i_2}, \ldots, s_{i_{p+1}}$ d'éléments de S, telle que : 1° $s_{i_1} = s_{i_{p+1}} = s_0$; 2° $(s_{i_j}, v_{i_j}, s_{i_{j+1}}) \in T$ pour $1 \leqq j \leqq p$; 3° $s_{i_j} \neq s_0$ pour $2 \leqq j \leqq p$. L'ensemble L (G) des éléments de D différents de $z$ et engendrés par G sera, par définition, la *langue engendrée par* G [3].

Désignons par F $(V_0)$ l'ensemble des grammaires à un nombre fini d'états, avec $V_0$ fixe.

On trouve dans [2] et [4] la

Proposition 1. — *Pour chaque automate fini,* A *il existe une grammaire* G *à un nombre fini d'états, telle que* D (A) = L (G). *Pour chaque grammaire* G *à un nombre fini d'états, il existe un automate fini* A *tel que* L (G) = D (A).

Toute partie P de D, qui ne contient pas $z$, sera un *événement* ou une *langue*. S'il existe un automate fini A (resp. une grammaire G à un nombre fini d'états) tel que D(A) = P [resp. telle que L(G) = P], on dira que P est un événement représentable en automates finis (resp. une langue à un nombre fini d'états). La proposition 1 entraîne la

Proposition 2. — *Chaque événement représentable en automates finis est une langue à un nombre finis d'états et réciproquement.*

Dans ([3]) on pose la définition suivante. Si $P \subset D$ et $x \in P$, $x = a_1 a_2 \ldots a_n$, $x$ a une $(i, j)$-dépendance $(1 \leqq i < j \leqq n)$ s'il existe deux éléments $b_i \in V_0$, $b_j \in V_0$ tels que $y = a_1 a_2 \ldots a_{i-1} b_i a_{i+1} \ldots a_j \ldots a_n$ n'appartienne pas à P, mais $u = v_1 a_2 \ldots a_{i-1} b_i a_{i+1} \ldots a_{j-1} b_j a_{j+1} \ldots a_n$ appartienne à P. On dit que $x$ a un ensemble de $m$ dépendances $E_m = \{ (\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2), \ldots, (\alpha_m, \beta_m) \}$ si les trois conditions suivantes sont remplies : 1°) pour $1 \leqq i \leqq m$, $x$ a une $(\alpha_i, \beta_i)$-dépendance; 2°) pour chaque paire de nombres entiers positifs $i$ et $j$ ($y$ inclus le cas $i = j$), tels que $1 \leqq i \leqq m$, $1 \leqq j \leqq m$, on a $\alpha_i < \beta_j$; 3°) pour chaque paire de nombres entiers positifs $i$ et $j$, tels que $i \neq j$, $1 \leqq i \leqq m$, $1 \leqq j \leqq m$, on a $\alpha_i \neq \alpha_j$ et $\beta_i \neq \beta_j$ ([5]). Dans ([3]), on fait les deux affirmations suivantes : A. S'il existe un $x \in P \subset D$ qui a un ensemble de $m$ dépendances et s'il existe G telle que $L(G) = P$ ($G = \{ S, V_0, s_0, T \}$), alors S a au moins $2^m$ éléments; B. Si $P \subset D$ et si pour chaque nombre entier $n$ il existe un nombre entier $m_n > n$ et un $x \in P$ qui a un ensemble de $m_n$ dépendances, alors P n'est pas une langue à un nombre fini d'états. Il est aisé de voir que B est une conséquence de A. Mais on a la

Proposition 3. — *Les affirmations* A *et* B *sont fausses.*

*Démonstration.* — Soit $V = \{ a, b \}$, $x_n = a_1 a_2 \ldots a_{2n-1}$, où $a_i = a$ si $i$ est impaire et $a_i = b$ si $i$ est paire. Posons $P = \{ x_1, \ldots, x_n, \ldots \}$. Il est aisé de voir que $x_{n+1}$ a un ensemble de $n$ dépendances :

$$E_n = \{ (1, 2n+1), (2, 2n), \ldots, (n, n+2) \},$$

toutefois, il existe une grammaire $G = \{ S, V_0, s_0, T \}$ telle que S contienne seulement trois éléments et $L(G) = P$. En effet, en posant $a = v_1$, $b = v_2$, on peut prendre

$$S = \{ s_0, s_1, s_2 \} \qquad \text{et} \qquad T = \{ (0, 1, 1), (1, 2, 2), (2, 1, 1), (1, 0, 0) \}.$$

Soit $G \in F(V_0)$, $G = \{ S, V_0, s_0, T \}$. Supposons qu'il existe une suite d'éléments de T, $\{ (s_{i_m}, v_{i_m}, s_{k_m}) \}$, où $m = 1, 2, \ldots, n$ et telle que : 1° $i_1 = k_n$; 2° $k_m = i^m{}_{+1}$ pour $1 \leqq m \leqq n-1$; 3° si $1 < m < n$, alors $i_1 \neq i_m \neq 0$. Une telle suite est, par définition, un *cycle* de G. Un cycle est *fondamental* si $i_1 = 0$, *non fondamental* si $i_1 \neq 0$. On dira que G est *intégralement productive* si chaque élément de T appartient à un cycle fondamental de G.

On dira que l'automate fini A est *intégralement productif* si, pour chaque $s \in S$ et chaque $v \in V$, il existe un $x \in D$ et un $y \in D$ tels que $f(s_0, x) = s$ et $f(s, vy) \in F$. On a la

Proposition 4. — *Soit* $G \in F(V_0)$ *et intégralement productive.* $L(G)$ *est un ensemble infini si et seulement si* G *possède au moins un cycle non fondamental.*

De la proposition 4 on déduit facilement que les langues $L_1$, $L_2$ et $L_3$ introduites dans ([5]) ne sont pas des langues à un nombre fini d'états. A l'aide des propositions 1, 2 et 4 on obtient aussi la

PROPOSITION 5. — *Considérons une propriété* $\pi$ *définie pour des nombres entiers positifs. Pour qu'il existe une progression arithmétique infinie dont tous les termes soient des nombres entiers positifs jouissant de la propriété* $\pi$, *il faut et il suffit qu'il existe un automate* A *intégralement productif, tel que* D (A) *soit infini et, pour chaque* $x \in$ D (A), *la longueur de* $x$ *soit un nombre jouissant de la propriété* $\pi$.

En utilisant la proposition 5 et un théorème de ([6]), on déduit qu'il n'existe aucun événement infini, représentable en automates finis et dont chaque élément ait la longueur égale à un nombre premier. Réciproquement, du fait qu'il n'existe aucun événement de cette sorte résulte l'inexistence d'une progression arithmétique infinie dont tous les termes soient des nombres premiers. On établit ainsi une équivalence entre certains faits de la théorie des automates finis, d'une part, et certains faits de la théorie des nombres premiers, d'autre part. De la proposition 5, on déduit aussi le théorème selon lequel un évènement infini dont chaque élément a comme longueur un nombre carré parfait n'est pas représentable en automates finis ([7]).

On a montré ci-dessus l'avantage d'utiliser dans la théorie des automates finis les résultats concernant les grammaires à un nombre fini d'états. Nous allons montrer maintenant comment on peut tirer de la théorie des automates finis une caractérisation intrinsèque des langues à un nombre fini d'états, caractérisation qui fournit aussi la signification linguistique profonde de ces langues et leur position par rapport aux langues naturelles.

Considérons une langue P. Soient $x \in$ D, $y \in$ D. On dira que $x$ et $y$ sont P-équivalents si, quels que soient $u \in$ D, $w \in$ D, on a ou bien $uxw \in$ P, $uyw \in$ P, ou bien $uxw \notin$ P, $uyw \notin$ P. On obtient une partition de D en classes de P-équivalence. Il est aisé de voir que si $x \in$ P et si $y$ est P-équivalent à $x$, alors $y \in$ P.

En utilisant un théorème de J. Myhill concernant les automates finis et publié dans ([1]), ainsi que la proposition 2 ci-dessus, on obtient la

PROPOSITION 6. — *Soit* P $\subset$ D. P *est une langue à un nombre fini d'états si et seulement si la partition de* D *en classes de* P-*équivalence est une partition finie.*

En utilisant la proposition 6, on obtient immédiatement le théorème 14 de ([8]), le théorème de ([7]) rappelé ci-dessus et le fait que les langues $L_1$, $L_2$ et $L_3$ introduites dans ([5]) ne sont pas à un nombre fini d'états.

Pour comprendre la signification linguistique de la proposition 6, il faut remarquer que les classes de P-équivalence correspondent, en quelque

sorte, aux classes de distributions considérées dans la linguistique descriptive [(9), (10)] et aux familles considérées dans la théorie ensembliste de la grammaire [(11), (12)]. En tenant compte que dans chaque langue naturelle il y a des procédés récursifs qui conduisent à une infinité de classes de distribution, on établit la non-concordance entre les grammaires à un nombre fini d'états, d'une part, et les grammaires des langues naturelles, d'autre part. Mais les grammaires à un nombre fini d'états peuvent se montrer utiles dans l'étude de certains fragments assez complexes des langues naturelles.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) M. O. RABIN et D. SCOTT, *I. B. M. J. Res. Dev.*, 3, n° 2, 1959, p. 114-125.
(2) Y. BAR-HILLEL et E. SHAMIR, *Bull. Res. Council Israël*, 8 F, n° 3, 1960, p. 155-166.
(3) N. CHOMSKY et G. A. MILLER, *Inf. and Control*, 1, n° 2, 1958, p. 91-112.
(4) KAREL ČULIK, *Casopis pro pestovani mat.*, 86, 1961, p. 43-55.
(5) N. CHOMSKY, *I. R. E. Trans.*, 1 T-2, n° 3, 1956, p. 113-124.
(6) P. ERDÖS, *Acta sc. math. Szeged*, 13, 1949, p. 57-63.
(7) S. C. KLEENE, dans *Automata Studies*, Princeton, 1956, p. 3-41.
(8) V. M. GLUSHKOV, *Uspekhi mat. nauk.*, 16, n° 5, 1961, p. 3-62.
(9) ZELLIG S. HARRIS, *Structural linguistics*, The University of Chicago Press, Fifth impression, 1961.
(10) H. A. GLEASON, Jr, *An introduction to descriptive linguistics*, New-York, 1955.
(11) O. S. KULAGINA, *Problemy Kibernetiki*, 1, 1958, p. 203-214.
(12) I. I. REVZIN, *Les modèles de la langue* (en russe), Izd. Akad. Nauk S. S. S. R., Moscou, 1962.

(*Institut de Mathématiques, rue M. Eminescu, 47, Bucarest, Roumanie.*)

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Troisième approximation de la période d'un oscillateur non linéaire.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée M. Léopold Escande.

Dans une Note récente ([1]) j'ai montré comment on pouvait calculer, en troisième approximation, l'amplitude d'un oscillateur soumis à de petites forces perturbatrices. Complétant ce travail la présente Note est consacrée au calcul de la perturbation de période et à quelques applications immédiates.

1. Conservant les notations de la Note précitée ([1]) nous considérons un oscillateur dont le mouvement est régi par l'équation différentielle

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega^2 f(\theta, \theta')$$

et qui, à l'instant initial, est abandonné sans vitesse avec l'élongation positive $y$.

Le changement de variables

$$\theta = Y(t)\cos\varphi, \qquad \theta' = -\omega Y(t)\sin\varphi, \qquad \varphi = \omega t + x(t)$$

conduit au système différentiel

$$(1) \quad \begin{cases} Y = Y(t) - y = -\lambda\omega \displaystyle\int_0^t f(\theta, \theta')\sin\varphi\, dt, \\ x(t) = -\lambda\omega \displaystyle\int_0^t \frac{f(\theta, \theta')}{Y(t)}\cos\varphi\, dt, \end{cases}$$

qu'on intègre par la méthode d'approximations successives.

Soient $Y_n$ et $x_n$ la $n^{\text{ième}}$ approximation de l'amplitude et de l'avance de phase *instantanées* et $Y_n$, $\overline{x}_n$ leurs valeurs *à la fin d'une période complète.* Le mouvement est défini en $n^{\text{ième}}$ approximation par

$$(2) \quad \theta_n = Y_n\cos\varphi_n, \qquad \theta'_n = -\omega Y_n\sin\varphi_n, \qquad \varphi_n = \omega t + x_n.$$

À la fin d'une période complète, de durée $T = T_0 + \Delta T$, $T_0$ étant la période normale, la vitesse s'annule et l'on a

$$\omega(T_0 + \Delta T) + \overline{x}_n = 2\pi,$$

d'où la perturbation relative de période et la période

$$(3) \quad \frac{\Delta T}{T_0} = -\frac{\overline{x}_n}{2\pi}, \qquad T = T_0\left(1 - \frac{\overline{x}_n}{2\pi}\right).$$

La perturbation d'amplitude étant donnée, en $n^{\text{ième}}$ approximation par $\Delta Y_n$.

2. *Troisième approximation.* — Nous avons, d'après ([1]),

$$(4) \quad x_3 = -\lambda\int_0 \psi_2(\alpha)\, d\alpha + O(\lambda^4),$$

(5) $$\overline{x}_3 = -\lambda \int_0^{2\pi - \overline{x}_2} \psi_2(\alpha)\, d\alpha + O(\lambda^4),$$

en posant

$$\alpha = \omega t, \qquad \psi_2(\alpha) = f(\theta_2, \theta'_2)\, \frac{\cos\varphi_2}{Y_2}.$$

En développant $\psi_2(\alpha)$ suivant les puissances croissantes de $\theta_2 - \theta_0$ et $\theta'_2 - \theta'_0$ ($\theta_0 = y \cos\alpha$, $\theta'_2 = -\omega\, y \sin\alpha$) et après des transformations destinées à mettre en évidence le maximum de dérivées, il vient

$$\begin{aligned} y\psi_2 = {} & F\cos\alpha + \frac{\Delta Y_1}{y}(p_0 y - 2F\cos\alpha) + \frac{\lambda}{y}F^2 + \frac{\lambda^2}{y^2}F^3\cos\alpha \\ & + \lambda\frac{\Delta Y_1}{y}\left(3Fp_0\cos\alpha - \frac{4F^2}{y}\right) + \frac{\lambda}{y}(p_0 y - 2F\cos\alpha)\int_0^\alpha \frac{\Delta Y_1}{y}\,\omega y\, q_0(\alpha')\, d\alpha' \\ & + \left(\frac{\Delta Y_1}{y}\right)^2 [y^2(r_0\cos\alpha + \omega s_0 \sin\alpha + 2\omega^2 t_0\cos\alpha) - 4(p_0 y - 2F\cos\alpha)] \\ & + \frac{d}{d\alpha}\Bigg\{ F\left(x_2\cos\alpha + \frac{Y_2}{y}\sin\alpha\right) + \frac{\lambda}{y}F^2 x_1 + \frac{x_1^2}{2}\frac{d}{d\alpha}(F\cos\alpha) \\ & \qquad - \frac{\Delta Y_1^2}{2y^2}\left[\frac{d}{d\alpha}(F\cos\alpha) + 5F\sin\alpha - \omega y\, q_0\right] \\ & \qquad + x_1\frac{\Delta Y_1}{y}\left[p_0 y - 2F\cos\alpha + \frac{d}{d\alpha}(F\sin\alpha)\right]\Bigg\}, \end{aligned}$$

avec

$$F(\alpha) = f(\theta_0, \theta'_0).$$

3. Il suffit d'intégrer le second membre entre o et $\alpha$ pour obtenir, d'après (4), $x_3$. En effectuant l'intégration entre o et $2\pi - \overline{x}_2$, l'avance de phase à la fin d'une période est donnée par

(6) $$\begin{aligned} \overline{x}_3 = {} & \overline{x}_2 + \frac{\lambda}{y}\left(\frac{\overline{\Delta Y_1}}{y}\right)^2 F'(2\pi) - \frac{\lambda^3}{y^3}\int_0^{2\pi} F^3\cos\alpha\, d\alpha - \frac{\lambda^2}{y^2}\int_0^{2\pi}\frac{\Delta Y_1}{y}(3p_0 y\cos\alpha - 4F)F\, d\alpha \\ & - \frac{\lambda}{2y}\int_0^{2\pi}\left(\frac{\Delta Y_1}{y}\right)^2 [y^2(r_0\cos\alpha + \omega s_0\sin\alpha + 2\omega^2 t_0\cos\alpha) - 4(p_0 y - 2F\cos\alpha)]\, d\alpha \\ & - \frac{\lambda^2}{y^2}\int_0^{2\pi}(p_0 y - 2F\cos\alpha)\int_0^\alpha \frac{\Delta Y_1}{y}\,\omega y\, q_0(\alpha')\, d\alpha'\, d\alpha + O(\lambda^4). \end{aligned}$$

Dans cette expression, nous avons

$$\frac{\Delta Y_1(\alpha)}{y} = -\frac{\lambda}{y}\int_0^\alpha F(\alpha')\sin\alpha'\, d\alpha',$$

$$x_1(\alpha) = -\frac{\lambda}{y}\int_0^\alpha F(\alpha')\cos\alpha'\, d\alpha', \qquad \frac{\overline{\Delta Y_1}}{y} = \frac{\Delta Y_1(2\pi)}{y},$$

$$\overline{x}_1 = x_1(2\pi), \qquad \overline{x}_2 = \overline{x}_1 - \frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi}\frac{\Delta Y_1}{y}(p_0 y - 2F\cos\alpha)\, d\alpha - \frac{\lambda^2}{y^2}\int_0^{2\pi}F^2(\alpha)\, d\alpha,$$

$$\frac{\overline{\Delta Y_2}}{y} = \frac{\overline{\Delta Y_1}}{y}\left[1 + \frac{\lambda}{y}F(2\pi)\right] + \frac{\lambda}{y}\int_0^{2\pi}\frac{\Delta Y_1}{y}(F\sin\alpha + \omega y\, q_0)\, d\alpha.$$

En portant $\bar{x}_3$ donné par (6) dans (3) nous obtenons immédiatement la période T et sa perturbation relative.

Des *simplifications évidentes* s'introduisent dans (6) suivant la parité de la fonction perturbatrice $f(\theta, \theta')$ par rapport à $\theta$ et $\theta'$.

4. *Applications : Couple perturbateur proportionnel à une puissance entière de l'élongation.* — Soit $f(\theta, \theta') = \theta^n$, $n$ entier, on obtient aisément en utilisant (6) :

*a. pour* $n = 2p$ :

$$T = T_0\left[1 + \lambda^2 H y^{4p-2} - \lambda^3 H \frac{4p-2}{2p+1} y^{6p-3}\right] + O(\lambda^4),$$

avec

$$H = \left[2p\frac{(4p+1)}{(2p+1)^2}\right]\frac{C_{4p}^{2p}}{2^{4p}};$$

*b. pour* $n = 2p - 1$ :

$$T = T_0\left\{1 + \lambda K_2 y^{2p-2} - \lambda^2 \frac{y^{4p-4}}{p}[(p-1)K_2 - (2p-1)K_4]\right.$$
$$\left. + \lambda^3 \frac{y^{6p-6}}{2p^2}[(p-1)(p-2)K_2 - 2(2p-1)(2p-2)K_4 + (3p-1)(3p-2)K_6]\right\} + O(\lambda^4),$$

avec

$$K_{2n} = \frac{C_{2np}^{np}}{2^{2np}}.$$

On retrouve ainsi les résultats obtenus par une méthode entièrement différente dans un précédent travail [2].

5. Pour l'*oscillateur à relaxation* régi par l'équation différentielle

$$\theta'' + \omega^2\theta = \lambda\omega\theta'(1 - \theta^2),$$

on obtient

$$T = T_0\left\{1 + \left(\frac{\lambda}{4}\right)^2\left[1 + \left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\left(1 - \frac{21y^2}{4}\right)\right] - \pi\left(\frac{\lambda}{4}\right)^3 y^2\left(1 - \frac{y^2}{4}\right)\frac{44 - 21y^2}{2}\right\} + O(\lambda^4).$$

L'amplitude du régime périodique stable est $y = 2 + (\lambda^2/96)$ et l'on a alors

$$T = T_0\left(1 + \frac{\lambda^2}{16}\right) + O(\lambda^4).$$

Pour l'*oscillateur de Lord Rayleigh* [1]

$$f(\theta, \theta') = \frac{\theta'}{\omega} + 4a\frac{\theta'^3}{\omega^3}$$

et (3) et (6) donnent pour la période

$$T = T_0\left\{1 + \frac{\lambda^2}{16}[1 + (1 + 3ay^2)(1 + 15ay^2)] + \frac{9}{8}\pi\lambda^3 ay^2(1 + 3ay^2)(1 + 5ay^2)\right\} + O(\lambda^4).$$

En régime périodique, on a

$$1 + 3ay^2 = o(\lambda^2), \qquad \text{d'où} \qquad T = T_0\left(1 + \frac{\lambda^2}{16}\right) + O(\lambda^4).$$

Pour un oscillateur soumis à un *amortissement visqueux et à un défaut d'isochronisme proportionnel au cube de l'amplitude*, la fonction perturbatrice peut se mettre sous la forme

$$f(\theta, \theta') = -2a\frac{\theta'}{\omega} + c\theta^3.$$

La période est donnée en fonction de l'amplitude $y$ de l'oscillation par

$$T = T_0\Big\{1 + \frac{3}{8}\pi\lambda c y^2 - \frac{\lambda^2}{2}\Big(-a^2 + \frac{3}{2}\pi a c y^2 - \frac{57}{128}c^2y^4\Big)$$
$$+ \frac{\lambda^3}{2}c y^2\Big[a^2\Big(\frac{2}{3}\pi^2 - \frac{21\times 17}{64} - \frac{45}{16}a c y^2 + \frac{315}{1024}c^2y^4\Big]\Big\} + O(\lambda^4).$$

Pour $a = 0$ ou $c = 0$, on retrouve les expressions classiques de la période d'un oscillateur soumis à un couple perturbateur en $\theta^3$ ou à un frottement visqueux.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) R. CHALÉAT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1908.

(2) R. CHALÉAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1917.

*(Faculté des Sciences de Besançon, Laboratoire de Mécanique appliquée.)*

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Application de la méthode d'approximation non linéaire à l'étude de la répartition des contraintes sous un poinçon dans le cas de la symétrie axiale.* Note (*) de M. **Eugeniusz Dembicki**, présentée par M. Albert Caquot.

L'étude de l'équilibre limite d'un milieu cohérent et pesant, dans le cas de la symétrie axiale, conduit aux équations [*cf.* (1) et (2)] écrites en coordonnées cylindriques

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \xi}{\partial r} + \operatorname{tg}(\varphi + \mu)\dfrac{\partial \xi}{\partial z} = \mathrm{A}, \\ \dfrac{\partial \eta}{\partial r} + \operatorname{tg}(\varphi - \mu)\dfrac{\partial \eta}{\partial z} = \mathrm{B}, \end{cases}$$

avec

$$\mathrm{A} = -\frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi+\mu) - \varkappa\sin(\varphi-\mu)}{\cos(\varphi-\mu)} - \frac{\mathrm{R}\sin(\varphi-\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi-\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi+\mu)},$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{2r}\,\frac{\sin(\varphi-\mu) - \varkappa\sin(\varphi+\mu)}{\cos(\varphi+\mu)} + \frac{\mathrm{R}\sin(\varphi+\mu) - \mathrm{Z}\cos(\varphi+\mu)}{2\sigma\sin\rho\cos(\varphi-\mu)};$$

$$\mathrm{R} = 0; \qquad \mathrm{Z} = \gamma; \qquad \varphi = \frac{1}{2}(\xi - \eta);$$

$$2\mu = \frac{\pi}{2} - \rho; \qquad \sigma = \frac{q + k\operatorname{ctg}\rho}{1 - \varkappa\sin\rho},$$

$\varkappa = \pm 1$ (selon le type d'équilibre sur SA : poussée ou butée).

Nous nous proposons d'appliquer à (1) la méthode décrite en [(3), (4) et (5)] pour calculer les contraintes dans un massif cohérent (angle de frottement $\rho$, densité $\gamma$, cohésion $k$) sous un poinçon de rayon $a$ (*fig.* 1).

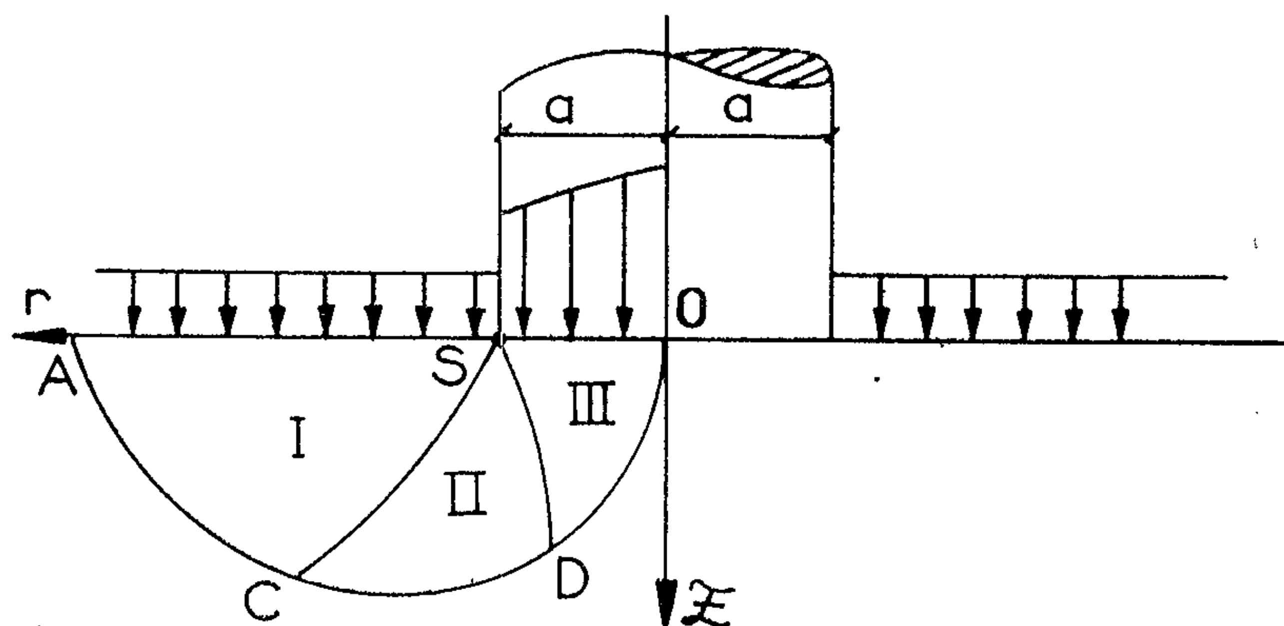



Fig. 1.

Sur la surface libre règne une surcharge normale et uniforme $q$; nous supposons que les interactions entre le poinçon et la surface du massif sont normales.

Nous sommes ramenés à un problème dont la solution présente une singularité au point S, $z = 0$, $Z = 0$ que nous supposons être du type de Prandtl; c'est l'analogue du problème plan étudié en [4] et [5].

*Zone I.* — Le problème posé est celui de Cauchy, du type I. Nous donnons l'équation des caractéristiques $z = z(r)$ et les valeurs de $\xi = \xi(r, z)$ et $\eta = \eta(r, z)$ sous la forme des développements limités

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} z &= \left(\frac{dz}{dr}\right)_S (r-a) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z}{dr^2}\right)_S (r-a)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3z}{dr^3}\right)_S (r-a)^3,\\ \xi &= \xi_S + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Z}\right)_S z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial Z^2}\right)_S Z^2 + \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial Z\,\partial r}\right)_S z(r-a) + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial Z^3}\right)_S Z^3\\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial r^2\,\partial z}\right)_S z(r-a)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial r\,\partial z^2}\right)_S z^3(r-a),\\ \eta &= \eta_S + \left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)_S z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z^2}\right)_S z^2 + \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z\,\partial r}\right)_S Z(r-a) + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial Z^3}\right)_S z^3\\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial r^2\,\partial z}\right)_S z(r-a)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial r\,\partial Z^2}\right)_S z^2(r-a). \end{aligned}\right.$$

Les dérivées sont calculées à partir des équations (3), obtenues par transformation du système (1)

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &\cos(\varphi+\mu)\frac{\partial\xi}{\partial r} + \sin(\varphi+\mu)\frac{\partial\xi}{\partial z}\\ &\qquad = -\frac{1}{2r}[\sin(\varphi+\mu) - \varkappa\sin(\varphi-\mu)] + z\frac{L}{\sigma}\cos(\varphi-\mu),\\ &\cos(\varphi-\mu)\frac{\partial\eta}{\partial r} + \sin(\varphi-\mu)\frac{\partial\eta}{\partial z}\\ &\qquad = \frac{1}{2r}[\sin(\varphi-\mu) - \varkappa\sin(\varphi-\mu)] - z\frac{L}{\sigma}\cos(\varphi+\mu). \end{aligned}\right.$$

*Zone II.* — Nous opérons en coordonnées polaires $s$, $\theta$

$$z = s\sin\theta;\qquad r_S = s\cos\theta.$$

Nous donnons la solution approchée par les développements limités

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} z &= a_1(r-a) + b_1(r-a)^2 + c_1(r-a)^3,\\ \xi &= \xi_{S_2} + \left(\frac{\partial\xi}{\partial s}\right)_{S_2} s + \left(\frac{\partial\xi}{\partial\theta}\right)_{S_2}(\theta-\theta_2)\\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial s^2}\right)_{S_2} s^2 + \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial s\,\partial\theta}\right)_{S_2} s(\theta-\theta_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial\theta^2}\right)_{S_2}(\theta-\theta_2)^2,\\ \eta &= \eta_{S_2} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial s}\right)_{S_2} s + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_{S_2}(\theta-\theta_2)\\ &\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial s^2}\right)_{S_2} s^2 + \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial s\,\partial\theta}\right)_{S_2} s(\theta-\theta_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\theta^2}\right)_{S_2}(\theta-\theta_2)^2, \end{aligned}\right.$$

avec

$$a_1 = \operatorname{tg}\theta_2;\qquad b_1 = \frac{1}{\cos^3\theta_2\,\dfrac{ds}{d\theta}};\qquad c_1 = \frac{1}{2\cos^4\theta_2\left(\dfrac{ds}{d\theta}\right)^2}\left[4\operatorname{tg}\theta_2 - \frac{\dfrac{d^2s}{d\theta^2}}{\dfrac{ds}{d\theta}}\right],$$

où $ds/d\theta$ et $d^2s/d\theta^2$ sont calculés en $S_2$ sur $S_2D$.

Les dérivées en $S_1$, zone II, puis en $S_2$, zone II (*fig.* 2) sont calculées par la méthode décrite en [4] qui donne des développements limités sur le segment $S_2 S_1$ considéré comme une caractéristique dégénérée.

*Zone III.* — Nous avons un problème de Cauchy du type 3. Nous donnons l'équation des caractéristiques dans cette zone, et les expressions de $\xi$ et $\eta$ sous forme approchée :

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned}
z &= \left(\frac{dz}{dr}\right)_{S_2}(r-a) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2z}{dr^2}\right)_{S_2}(r-a)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3z}{dr^3}\right)_{S_2}(r-a)^3,\\
\xi &= \xi_{S_2} + \left(\frac{\partial\xi}{\partial Z}\right)_{S_2} z + \left(\frac{\partial\xi}{\partial r}\right)_{S_2}(r-a) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}\right)_{S_2} z^2 + \left(\frac{\partial^2\xi}{\partial r\,\partial z}\right)_{S_2}(r-a)\,z\\
&\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial r^2}\right)_{S_2}(r-a)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial r^3}\right)_{S_2}(r-a)^3\\
&\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial r^2\partial z}\right)_{S_2}(r-a)^2 z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial r\,\partial z^2}\right)_{S_2}(r-a)^2 z + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\xi}{\partial z^3}\right)_{S_2} z^3,\\
\eta &= \eta_{S_2} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)_{S_2} z + \left(\frac{\partial\eta}{\partial r}\right)_{S_2}(r-a) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2}\right)_{S_2} z^2 + \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial r\,\partial z}\right)_{S_2}(r-a)\,z\\
&\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial r^2}\right)_{S_2}(r-a)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial r^3}\right)_{S_2}(r-a)^3\\
&\quad + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial r^2\partial z}\right)_{S_2}(r-a)^2 z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial r\,\partial z^2}\right)_{S_2}(r-a)^2 Z + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3\eta}{\partial Z^3}\right)_{S_2} z^3.
\end{aligned}\right.$$

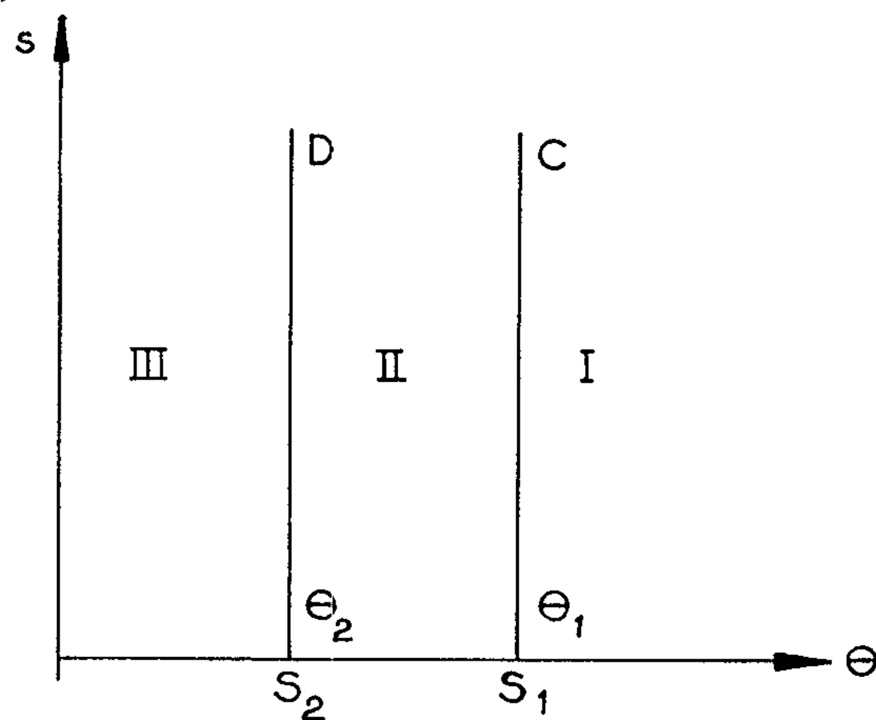



Fig. 2.

*Résultats numériques.* — Dans le cas où

$$a = 0{,}5\,\text{m},\quad q = 0{,}2\,\text{t/m}^2;\quad \gamma = 1{,}6\,\text{t/m}^3;$$
$$\rho = 30^\circ,\quad k = 0;\quad \varkappa = +1$$

($\sigma_0$, contrainte de référence = 1 t/m²), nous donnons :

*Zone I : Caractéristique* SC. *Valeurs de* $\xi$ *et* $\eta$ *le long de* SC.

| | z. | | ξ. | | η. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| r. | N. lin. | Diff. fin. | N. lin. | Diff. fin. | N. lin. | Diff. fin. |
| 0,575.......... | 0,0404 | 0,043 | −0,6256 | −0,6192 | −0,5072 | −0,4672 |
| 0,661.......... | 0,0764 | 0,085 | −0,4743 | −0,5173 | −0,2211 | −0,2391 |
| 0,852.......... | 0,1515 | 0,162 | −0,2712 | −0,3175 | +0,0590 | +0,0545 |

*Zone II : Caractéristique* SD. *Valeurs de* $\xi$ *et* $\eta$ *le long de* SD.

| | $z$. | | $\xi$. | | $\eta$. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$. | N. lin. | Diff. fin. | N. lin. | Diff. fin. | N. lin. | Diff. fin. |
| 0,469...... | 0,0747 | 0,053 | 2,7151 | 2,2456 | +0,1150 | 0,4624 |
| 0,447...... | 0,1550 | 0,124 | 2,8495 | 2,3456 | +0,3543 | −0,1024 |
| 0,434...... | 0,2152 | 0,198 | 2,7312 | 2,3401 | +0,1089 | +0,1161 |

*Zone III : Valeurs de* $\xi$ *et* $\eta$ *le long de* SO.

| | $\xi$. | | $\eta$. | |
|---|---|---|---|---|
| $r$. | N. lin. | Diff. fin. | N. lin. | Diff. fin. |
| 0,421............ | 2,8833 | 2,6212 | −0,2567 | −0,5228 |
| 0,205............ | 3,3037 | 3,2577 | +0,1637 | +0,1137 |
| 0,015............ | 3,6735 | 3,5525 | +0,5535 | +0,4085 |

*Remarque.* — Les résultats numériques de ([1]) et les nôtres présentent de sensibles différences dans le voisinage de S le long de SO et de SD. Ces différences disparaissent, pratiquement, si nous nous contentons dans le voisinage de S de l'approximation linéaire seulement, moins précise que l'approximation parabolique.

Il nous semble pouvoir conclure de là que la méthode ([1]) donnerait des résultats presque identiques aux nôtres, si l'on reprenait les calculs de ([1]) en réduisant le pas d'intégration.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) B. G. Berezancew, *Problème de l'équilibre limite d'un milieu pulvérulent en symétrie axiale* (en russe), Édition d'État de la Littérature Technique Théorique, Moscou, 1952.

([2]) A. D. Cox, G. Eason et H. G. Hopkins, *Math. Phys. Sciences*, 254, n° 1036, 1961, p. 1-45.

([3]) J. Kravtchenko et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 79.

([4]) R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 365.

([5]) E. Dembicki et R. Sibille, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 593.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

AUTOMATIQUE. — *Condition suffisante de stabilité des systèmes régis par des systèmes d'équations aux différences du premier ordre.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse**, **Christian Mira** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

S'appuyant sur la deuxième méthode de Ljapunov, on établit une condition suffisante de stabilité pour les systèmes de $m$ équations aux différences finies du premier ordre.

Soit le système de $m$ équations aux différences du premier ordre :

(1) $$x_i(n+1) = a_i^1 x_1(n) + a_i^2 x_2(n) + \ldots + a_i^m x_m(n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, m),$$

où $a_i^j$ sont des fonctions de $x_1(n)$, $x_2(n)$, $\ldots$, $x_m(n)$ et de $n$.

Considérons la fonction définie positive

(2) $$V = \sum_{i=1}^{m} |x_i(n)|.$$

Ce sera une fonction de Ljapunov si $\Delta V \leqq 0$ [(1), (2)], avec

$$\Delta V = \sum_{i=1}^{m} |x_i(n+1)| - |x_i(n)|.$$

Or,

$$|x_i(n+1)| \leqq \sum_{j=1}^{m} |a_i^j| . |x_j(n)|.$$

Donc

$$\Delta V \leqq \sum_{i=1}^{m} (|a_1^i| + |a_2^i| + \ldots + |a_m^i| - 1) |x_i(n)|,$$

$\Delta V$ sera $\leqq 0$ si

(3) $$|a_1^i| + |a_2^i| + \ldots + |a_m^i| - 1 \leqq 0.$$

Le système (3) définit un domaine D dans l'hyperespace des variables $x_i(n)$. On pourra conclure à la stabilité du système à l'intérieur de l'hypersurface V = Cte entièrement contenue dans le domaine D.

Dans le cas d'un système de deux équations du premier ordre :

$$x(n+1) = a_1^1 x(n) + a_1^2 y(n),$$
$$y(n+1) = a_2^1 x(n) + a_2^2 y(n).$$

Les conditions suffisantes de stabilité deviennent

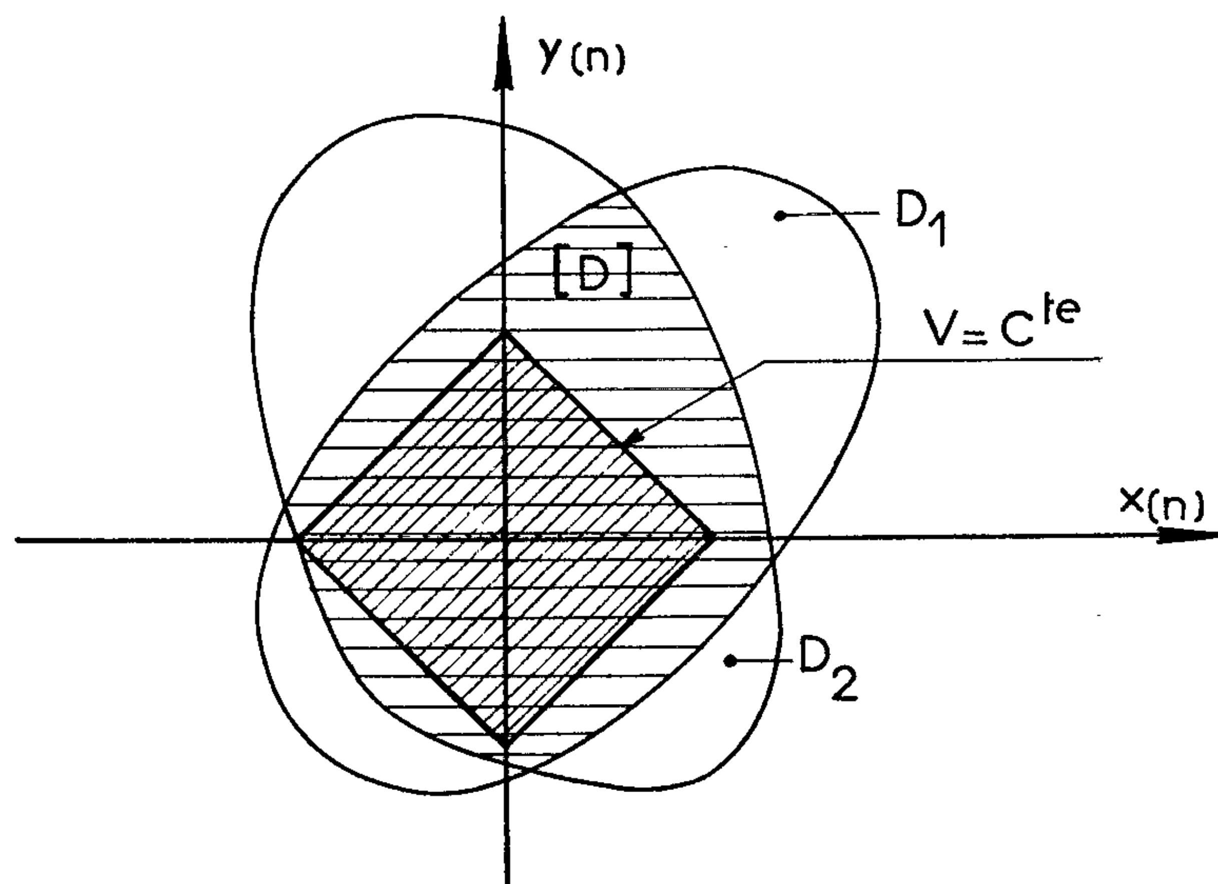
$$|a_1^1| + |a_2^1| - 1 \leqq 0,$$
$$|a_1^2| + |a_2^2| - 1 \leqq 0.$$

Les deux relations ci-dessus définissent deux domaines $D_1$ et $D_2$. On sera sûr de la stabilité à l'intérieur de la plus grande surface :

$$V = |x_n| + |y_n| = \text{Cte}$$

entièrement contenue dans le domaine D intersection des $D_1$ et $D_2$ (*fig.* 1).

*Remarque.* — Nous devons remarquer que le système d'inégalités (3) exclut que l'un quelconque des coefficients $a_i^j$ soit égal à 1.




En particulier, si nous nous trouvons en présence d'une équation aux différences d'ordre $m$ :

$$x(n+m) + a_1 x(n+m-1) + \ldots + a_m x(n) = 0,$$

nous ne pourrons pas conclure à la stabilité en nous ramenant par les changements de variables :

$$x_1(n) = x(n+1), \qquad x_2(n) = x_1(n+1), \qquad \ldots, \qquad x_m(n) = x_{m-1}(n+1)$$

à un système de $m$ équations du premier ordre car nous aurons au moins $(m-1)$ coefficients égaux à 1. Dans ce cas nous devons appliquer un autre critère, par exemple celui proposé par MM. S. Wegrzyn et P. Vidal [3].

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) R. E. Kalman et J. E. Bertram, *Journal of Basic Engineering*, juin 1960.

(2) W. Hahn, *Math. Ann.*, 136, 1958, p. 403-441.

(3) *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 11, n° 3, 1963.

SERVOMÉCANISMES. — *Optimisation d'un pont de Schering.* Note (*) de MM. **Huu-Can Nguyen** et **Romane Mezencev**, transmise par M. Charles Camichel.

Après avoir rappelé le fonctionnement d'un pont de Schering en dehors de l'équilibre, les auteurs proposent une méthode d'équilibrage rapide et un asservissement rendant l'opération automatique. Ce dernier pourrait s'adapter sur un pont ordinaire sans modification interne.

Soit $R_x$ et $C_x$ les caractéristiques du condensateur à mesurer. L'équilibrage se fait par les grandeurs variables $C_A$ et $C_N$, $R_x$ et $C_x$ étant des grandeurs inconnues mais fixes. On peut considérer le pont comme un quadripôle de transmittance **T** ([1])

$$\mathbf{T} = \alpha + j\beta = \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{E}}.$$

A l'équilibre $\mathbf{U} = 0$, c'est-à-dire $\alpha = \beta = 0$. L'étude de la recherche de l'équilibre pourra donc s'effectuer dans le plan $\alpha$, $\beta$.

Avec la convention de signes pour $\vec{E}$ et $\vec{U}$ figurée sur la figure 1, l'expression **T** est

$$\mathbf{T} = \alpha + j\beta = \frac{R_B + jx}{(R_A + R_B) + jx} - \frac{(1 + jD_x)\, y}{C_x + (1 + jD_x)\, y}$$

en posant

$$R_A R_B C_A \omega = x \geq 0, \qquad C_N = y \geq 0, \qquad R_x C_x \omega = D_x > 0.$$

Dans le plan $\alpha$, $\beta$ on peut donc tracer deux réseaux de courbes $y = \text{Cte}$ et $x = \text{Cte}$.

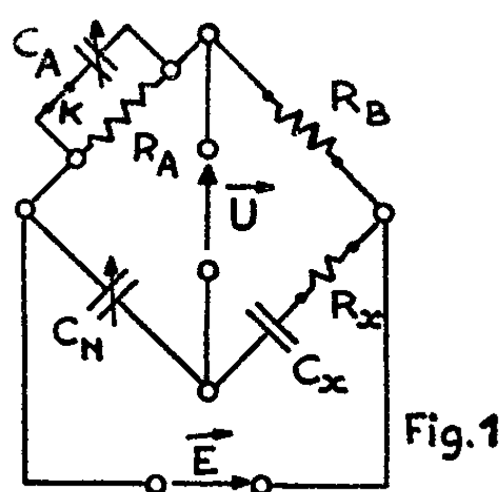


Fig. 1

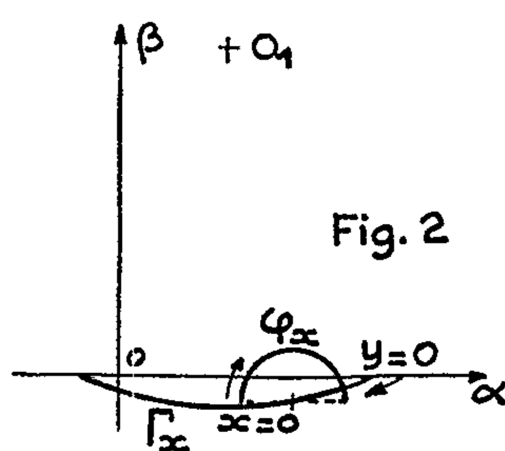


Fig. 2

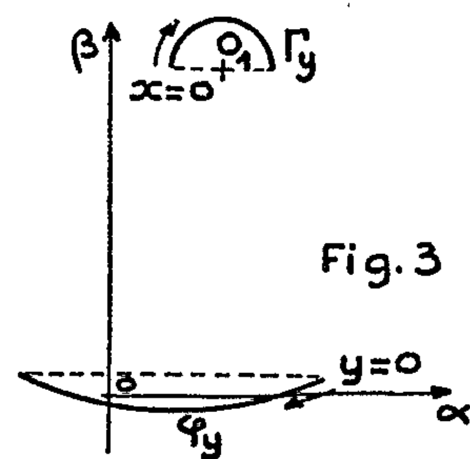


Fig. 3

1. *Réseaux de courbes* $y = \text{Cte}$ *et* $x = \text{Cte}$. — Pour une valeur de $y = \text{Cte}$ **T** se met sous la forme

$$\mathbf{T} = \frac{-R_A}{(R_A + R_B) + jx} + (1 - \mathbf{A}_y),$$

où $\mathbf{A}_y$ est une constante imaginaire. Le lieu $\varphi_x$ de l'extrémité du vecteur $\vec{T}$ est pour cette valeur fixe de $y$ un demi-cercle de rayon $R_x$ limité par le

diamètre parallèle à l'axe $O\alpha$ (*fig.* 2),

$$R_y = \frac{R_A}{2(R_A + R_B)}.$$

Lorsque $y$ varie, le lieu $\Gamma_y$ du centre de $\varphi_x$ est un arc de cercle de rayon $R_y$ limité par un segment de l'axe $O\alpha$ de longueur unité et centré en $O_1$ ($\alpha_1$, $\beta_1$)

$$R_y = \frac{(1 + D_x^2)^{\frac{1}{2}}}{2 D_x}, \qquad \alpha_1 = \frac{R_B}{2(R_A + R_B)}, \qquad \beta_1 = \frac{1}{2 D_x}.$$

Pour une valeur de $x = \mathrm{Cte}$, **T** s'écrit

$$\mathbf{T} = \frac{C_x}{C_x + (1 + j D_x) y} + (\mathbf{A}_x - 1).$$

Les lieux $\varphi_y$ sont des arcs de cercles identiques à $\Gamma_x$ centrés sur un demi-cercle $\Gamma_y$ identique à $\varphi_x$ et centré en $O_1$ (*fig.* 3).

2. *Propriétés intéressantes* : $R_x$ est indépendant de $D_x$. — Les arcs $\varphi_y$ ont une corde limite de longueur unité. A chaque valeur de $x$ donnée, pour toute valeur de $y$ l'extrémité M du vecteur $\vec{T}$ et le centre M' du lieu $\varphi_x$ occupent les positions relatives identiques sur les arcs $\varphi_y$ et $\Gamma_x$, autrement dit, la translation $\overrightarrow{MM'}$ amène $\varphi_y$ et $\Gamma_x$ en coïncidence (*fig.* 4).

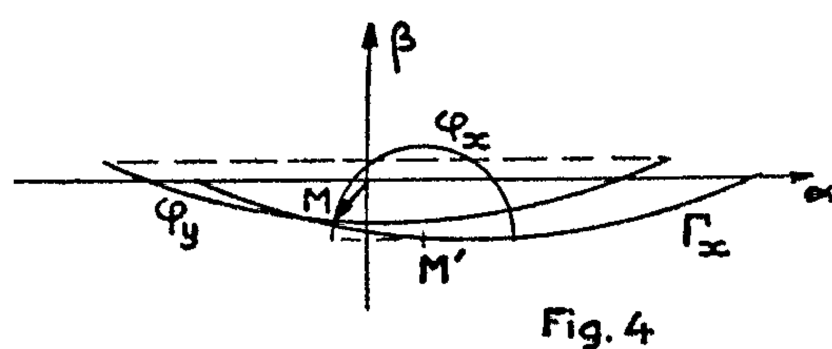


Fig. 4

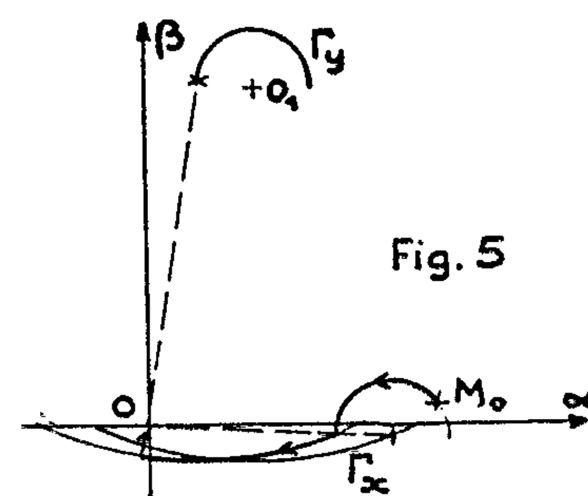


Fig. 5

L'équilibrage usuel s'effectue par minimums successifs de **T** par variations de $x$ et de $y$ alternativement (*fig.* 5).

3. *Processus d'optimisation.* — Il existe un demi-cercle $\varphi_{x_0}$ qui passe par l'origine. En remplacement de la méthode usuelle on peut faire varier $y$ jusqu'à ce que l'extrémité de $\vec{T}$ se trouve sur $\varphi_{x_0}$. Une deuxième manœuvre amènera le pont à l'équilibre le long de $\varphi_{x_0}$.

Nous pensons utiliser le point particulier $x = 0$ pour lequel $C_A$ est débranché. L'arc $\varphi_{y_0}$ est alors limité par l'axe $O\alpha$ comme l'arc $\Gamma_x$ (*fig.* 6).

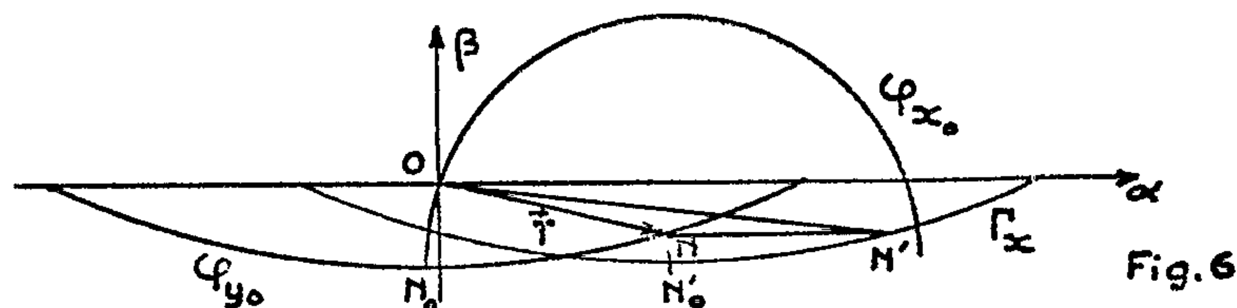
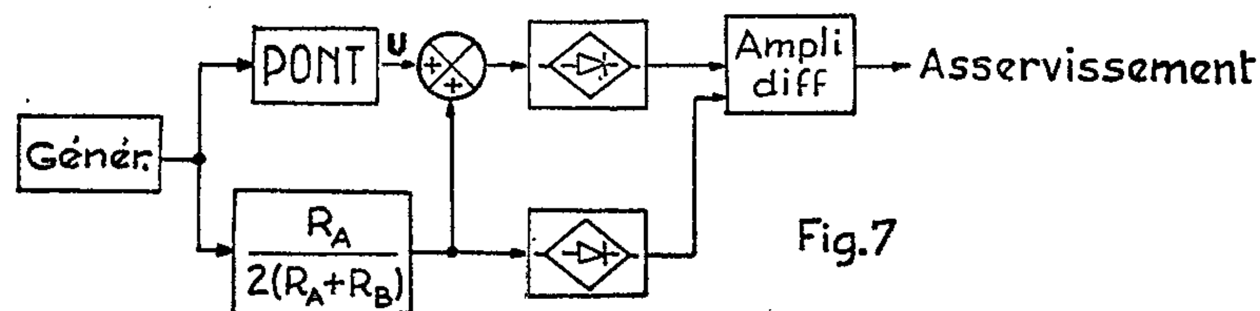


Fig. 6

A chaque instant une translation de valeur $R_x$ parallèle à $O\alpha$ amène l'extrémité N de $\vec{T}$ en coïncidence avec le centre N' du lieu $\varphi_x$.

Pour arrêter N en $N_0$ point d'intersection de $\varphi_{y_0}$ et $\varphi_{x_0}$ on choisira comme critère de rendre le module de la somme complexe $\mathbf{T} + R_x$ égale à $R_x$.

Le schéma bloc du circuit du réglage de $y$ avec $C_A$ débranché est indiqué par la figure 7.




Lorsque N atteint $N_0$ un deuxième asservissement connecte $C_A$ et amène le pont à l'équilibre par réglage de $x$.

Les premières mesures confirment notre théorie et nous préciserons dans une prochaine publication les montages pratiques des deux asservissements utilisés.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) P. BRÉANT, *Mesures électriques*, 2.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et de Servomécanismes,*
*Faculté des Sciences de Nantes, E. N. S. M.,*
3, *rue du Maréchal-Joffre, Nantes.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Influence de la latitude sur le développement de l'aire des taches solaires.* Note (*) de M. **Michel Trellis**, présentée par M. André Lallemand.

On a vu dans une Note précédente [1] que l'axe de symétrie des zones royales fait un angle de 0°,5 environ avec l'axe de rotation du Soleil. Nous allons voir que cet axe de symétrie joue un rôle prépondérant, non seulement dans l'apparition des groupes mais aussi dans leurs aires.

Appelons $\varphi$ la latitude au sens classique du terme et $\varphi'$ la latitude comptée à partir de l'axe de symétrie. Si nous prenons deux régions situées dans le plan contenant l'axe de rotation du Soleil et l'axe de symétrie des zones royales, et pour lesquelles les $\varphi'$ soient égales, ces deux régions auront une latitude différant de 1°,06.

Soit $l_m$ la longitude à un instant donné de l'axe de symétrie (*fig.* 1). Pour tous les points de longitude $l_m$, on a $\varphi' - \varphi = 0°,53$. Lorsqu'on s'éloigne de cette longitude, $\varphi' - \varphi$ diminue et entre $l_m - 42°$ et $l_m + 42°$,

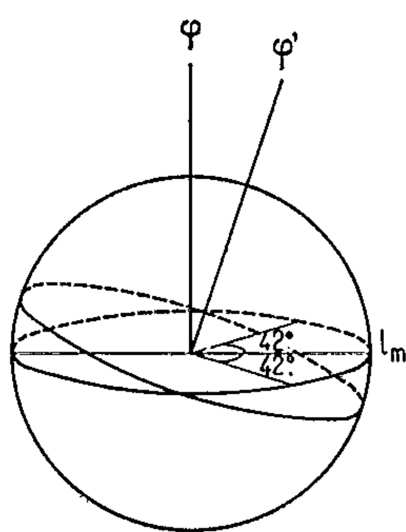



Fig. 1.

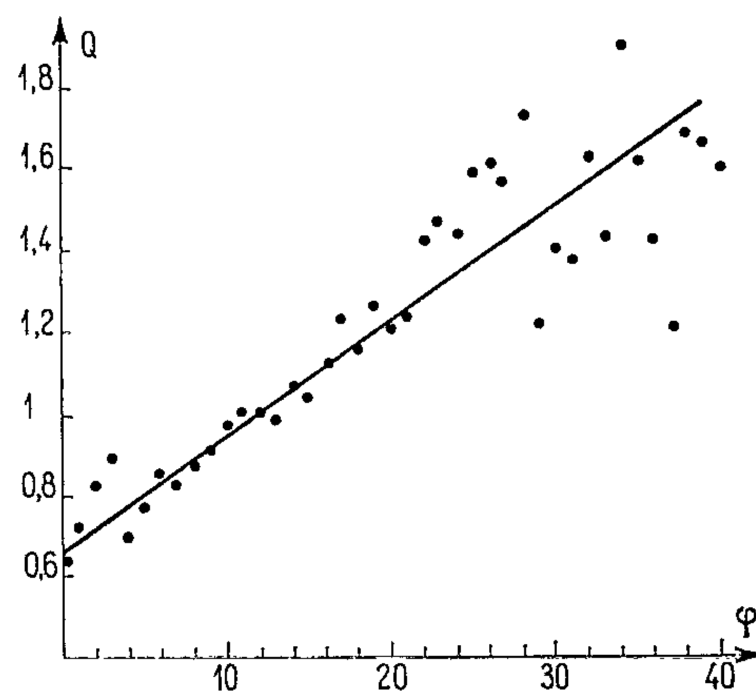



Fig. 2.

sa valeur moyenne est de 0°,50. Sur l'arc supplémentaire, c'est-à-dire pour les longitudes comprises entre $l_m + \pi - 42°$ et $l_m + \pi + 42°$ la valeur moyenne de $\varphi' - \varphi$ sera de $-0°,50$.

J'ai déterminé la somme des aires de toutes les taches apparues de 1872 à 1954 dans les domaines de longitude définis plus haut, les latitudes étant divisées en intervalles de 1°.

Soit $A_1(\varphi)$, $\varphi$ étant positif, l'aire des taches apparues a une latitude comprise entre $\varphi - 0°,5$ et $\varphi + 0°,5$, et a une longitude comprise entre $l_m + \pi - 42°$ et $l_m + \pi + 42°$, et $A_2(\varphi)$ l'aire des taches apparues dans le même intervalle de latitude, et pour des longitudes comprises entre $l_m - 42°$ et $l_m + 42°$.

Posons

$$B(\varphi) = A_1(\varphi) + A_2(-\varphi),$$
$$C(\varphi) = A_1(-\varphi) + A_2(\varphi),$$

On peut tout d'abord vérifier que l'axe de rotation du soleil n'est pas un axe de symétrie pour les aires des taches. En effet, si c'était le cas, on devrait avoir B (φ) = C (φ) pour toutes les latitudes. Or, on constate (*fig.* 2) que B (φ)/C (φ) = Q (φ) est loin d'être égal à l'unité.

Comparons maintenant entre elles des régions correspondant à B (φ) et à C (φ — 1), c'est-à-dire des régions, ayant en moyenne même latitude de symétrie, et posons B (φ)/C (φ — 1) = R (φ). Si la latitude n'avait aucune influence sur l'aire des taches, on devrait avoir R (φ) = 1 pour toutes les latitudes. Or, si R (φ) reste voisin de l'unité (*fig.* 3), il semble bien cependant qu'il y ait une variation systématique avec la latitude.

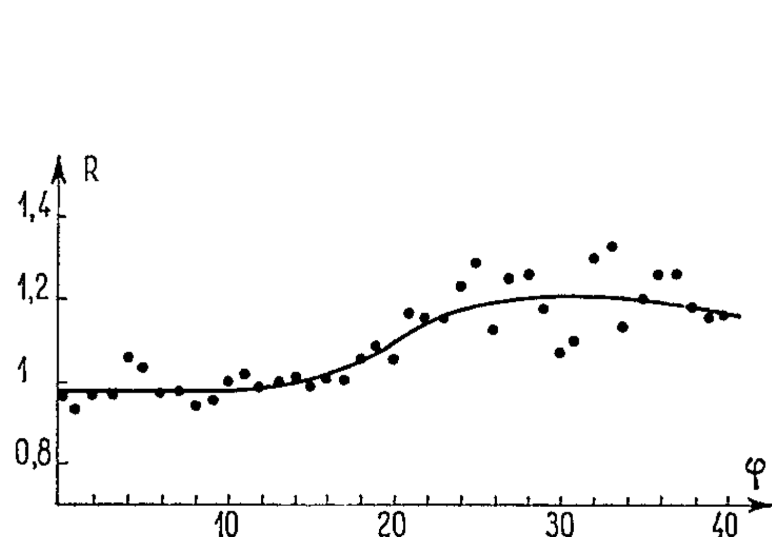


Fig. 3.

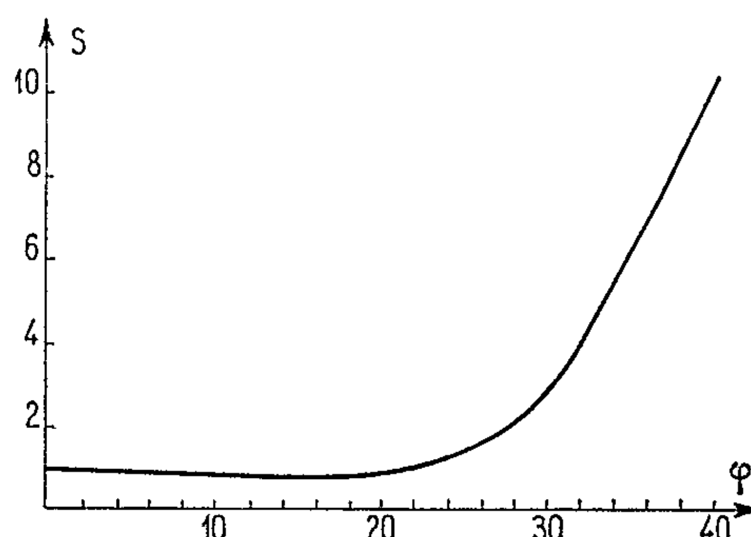


Fig. 4.

Admettons donc que statistiquement, l'aire contenant des taches provienne d'une activité réelle dépendant de la latitude de symétrie, F (φ') et d'une fonction de surface S (φ), dépendant peut-être de l'effet de la rotation différentielle de la photosphère; on peut écrire :

$$\frac{B(\varphi)}{C(\varphi-1)} = \frac{F(\varphi')\,S(\varphi)}{F(\varphi')\,S(\varphi-1)} = \frac{S(\varphi)}{S(\varphi-1)} = R(\varphi).$$

Or

$$S(\varphi) = S(\varphi-1) + \frac{dS(\varphi)}{d\varphi}.$$

Donc,

$$R(\varphi) - 1 = \frac{dS(\varphi)}{S\,d\varphi} \qquad \text{et} \qquad S = e^{\int (R-1)\,d\varphi}.$$

Il est donc possible de déterminer S (φ) à une constante près tout au moins. Posons S (0) = 1 et S* (φ) = 1/S (φ). La fonction S (φ) est représentée sur la figure 4. Elle est évidemment mal définie aux hautes et

basses latitudes, la rareté relative des phénomènes augmentant la dispersion. Il semble bien cependant que S (φ) augmente vers les hautes latitudes.

Il n'est pas impossible que rentre dans S (φ) un facteur provenant d'une éventuelle erreur systématique dans la correction de l'effet de perspective dans la mesure de l'aire des taches mais il paraît cependant exclu, étant donné les valeurs de S (φ), qu'une telle cause puisse expliquer l'ensemble du phénomène. Il semble plutôt raisonnable de rapprocher l'augmentation de S (φ) aux hautes latitudes du fait que le gradient de la vitesse de rotation des couches superficielles du Soleil augmente lui aussi aux hautes latitudes, créant ainsi une instabilité favorisant le développement des taches.

On a supposé plus haut que l'aire observée à une certaine latitude φ était le produit d'une activité *réelle* dépendant de la latitude de symétrie F (φ'), et de la fonction de surface S (φ), soit

$$A(\varphi) = F(\varphi')\,S(\varphi).$$

Pour une année donnée, on a déterminé l'aire totale des taches apparues pour chaque latitude, soit A = A (φ), on obtient ainsi des courbes en

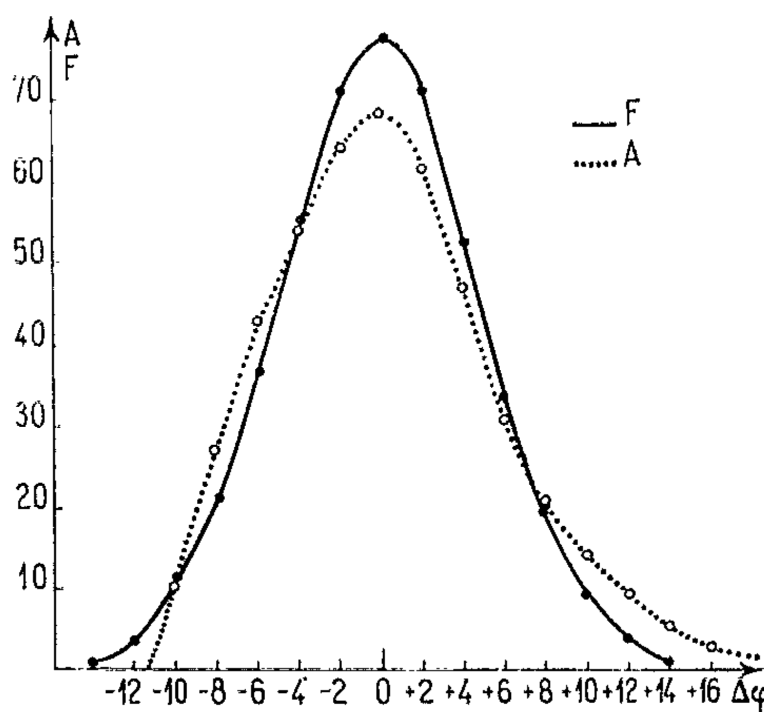



Fig. 5.

En abscisse : Δφ, latitude comptée en degrés à partir du maximum de la courbe pris comme origine.
En ordonnées : F et A exprimés dans une échelle arbitraire.

cloches. Superposons toutes les courbes correspondant aux différentes années, tant pour l'hémisphère Sud que pour l'hémisphère Nord, en faisant coïncider les maximums, et de telle sorte que les latitudes croissent en valeur absolue dans le même sens (*fig.* 5).

Si maintenant, on superpose dans les mêmes conditions les courbes

$$F(\varphi') = A(\varphi)\,S^{*}(\varphi),$$

on obtient la courbe en traits pleins de la figure 5. Il apparaît ainsi que cette courbe présente un degré de symétrie nettement plus élevé que celui de la courbe en pointillés.

Il semble donc que l'aire des taches qu'on observe provienne en premier lieu d'une activité profonde dont la distribution en latitude est symétrique par rapport à son maximum et en second lieu d'un effet de surface qu'on peut rapprocher peut-être de la rotation différentielle du Soleil.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) M. TRELLIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2300.

*(Observatoire du Pic du Midi.)*

ASTROPHYSIQUE. — *Résultats préliminaires sur l'évaluation de l'abondance en métaux de quelques étoiles.* Note (*) de M. **François Spite**, présentée par M. André Lallemand.

Sur des spectres à faible dispersion, on a mesuré des profondeurs centrales de raies. Les mesures sont reportées sur un graphique (*fig.* 1). Les étoiles dont l'abondance en métaux est anormale s'écartent de la séquence que dessinent les standards de Morgan. L'écart E correspondant est en bonne corrélation avec les valeurs de [Fe/H] données par Wallerstein. Par suite, la mesure de E pour une étoile fournit immédiatement sa valeur de [Fe/H].

La mesure, sur des spectres à faible dispersion, de la profondeur centrale d'une raie est un repérage de la largeur équivalente de cette raie. Nous avons mesuré, sur des spectres présentant une dispersion de 77 Å/mm au voisinage de $H_\gamma$, les profondeurs centrales $P_1$ de la raie $H_\delta$, $P_2$ de la raie λ 4 072 de Fe I et $P_3$ de la raie λ 4 078 de Sr II, pour des standards de Morgan (série principale) [1] et pour quelques étoiles d'abondances en métaux connues [2].

La représentation de $\log P_3$ en fonction de $\log (P_2/P_1)$ donne un diagramme (*fig.* 1) sur lequel les standards de Morgan déterminent fort bien une courbe moyenne, qui permet de caractériser toute étoile par son écart $E = \Delta \log P_3$ à la courbe des standards.

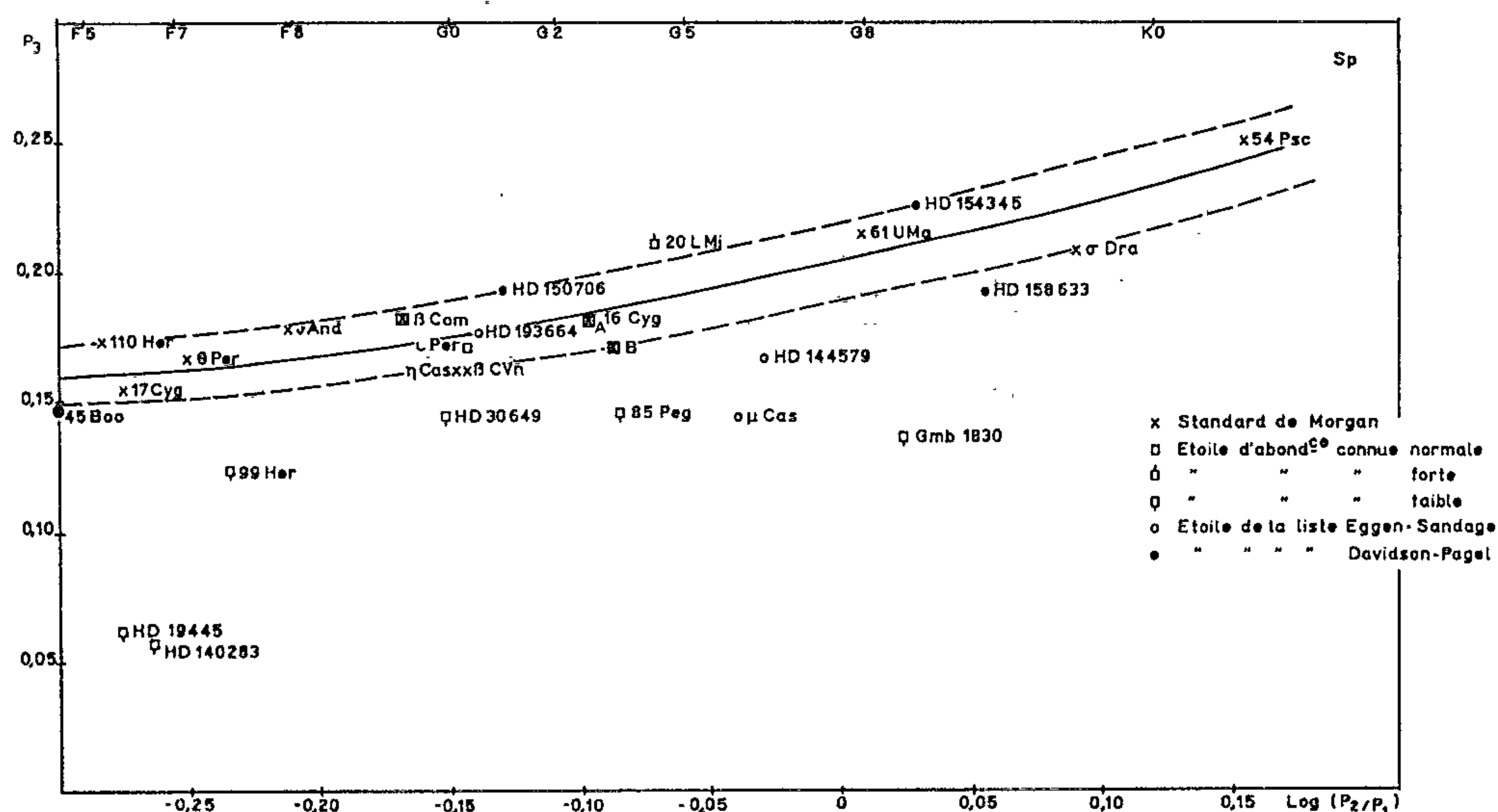



Fig. 1.

Or, si l'on compare, à leur tour, ces écarts E avec les valeurs du paramètre [Fe/H] de Wallerstein [2], qu'on peut considérer comme une mesure satisfaisante de l'abondance en métaux, on trouve pour les 10 étoiles communes à notre programme et à la liste de Wallerstein, une excellente corrélation indiquée sur la figure 2.

Nous avons également déterminé l'écart E pour l'étoile Gmb 1830 dont l'abondance en métaux a été évaluée par Jugaku, Greenstein et Oke ([3]). Le point correspondant à ces deux données se place très bien sur notre courbe (*fig.* 2).

Notre diagramme [Fe/H] = *f* (E) (*fig.* 2) comprend des étoiles dont les types spectraux vont de F 7 à G 8; la corrélation subsiste donc au moins entre ces limites. En appliquant la méthode aux étoiles suivantes on trouve leur [Fe/H] :

| Étoile. | μ *Cas.* | 45 *Boo.* | HD 144.579. | HD 193.664. |
|---|---|---|---|---|
| [Fe/H] ......... | —0,65 | —0,05 | —0,40 | +0,15 |

pour les sous-naines photométriques de la liste Eggen-Sandage ([4]) et

| Étoile. | HD 150.706. | HD 154.345. | HD. 158.633. |
|---|---|---|---|
| [Fe/H] ........... | +0,30 | +0,25 | —0,20 |

pour les sous-naines possibles de Davidson-Pagel ([5]).

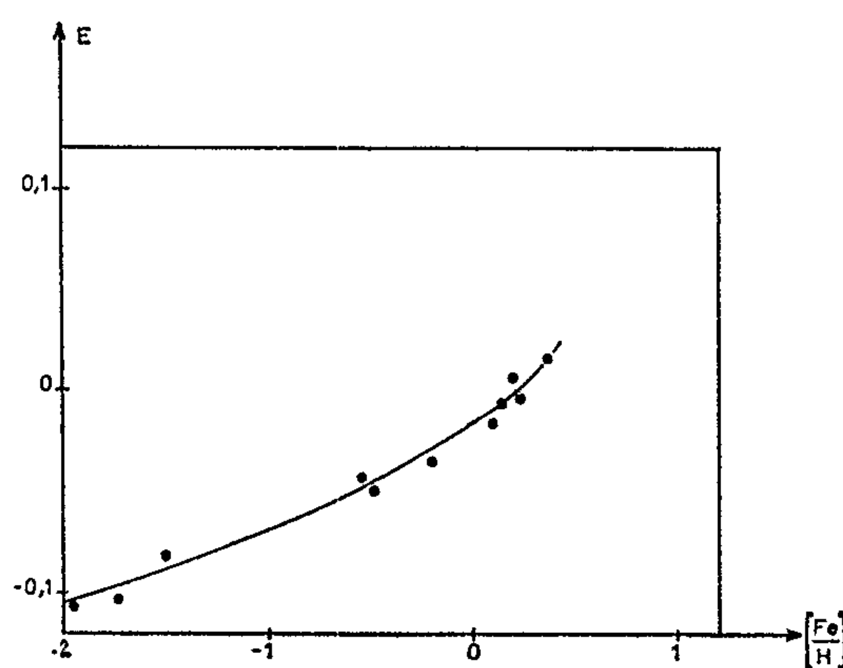



Fig. 2.

D'après notre définition de E, les standards de Morgan sont caractérisés par un écart E nul en moyenne. On trouve sur la figure 2 que la valeur correspondante de [Fe/H] est voisine de 0,15 en accord avec les résultats de Wallerstein.

Le paramètre log $(P_2/P_1)$ à lui seul donne déjà une détermination du type spectral, comme on le voit en comparant ce paramètre aux types spectraux des standards de Morgan (échelle des Sp sur la figure 1). L'application de cette nouvelle corrélation aux étoiles HD 158.633 et HD 154.345, permet d'attribuer à ces étoiles le type G 8, en bon accord avec la dernière détermination de Wilson ([6]).

L'application de ces méthodes à d'autres étoiles est en cours.

(*) Séance du 8 avril 1963.
([1]) JOHNSON et MORGAN, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 113.
([2]) WALLERSTEIN, *Sup. Ap. J.*, 6, 1962, p. 407.
([3]) Communication privée.
([4]) EGGEN et SANDAGE, M. N., 119, 1959, p. 278.
([5]) DAVIDSON et PAGEL, *Obs.*, 81, 1961, p. 250.
([6]) WILSON, *Ap. J.*, 136, 1962, p. 793.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur le choix d'un tenseur d'énergie-impulsion gravitationnelle en théorie euclidienne de la gravitation.* Note (*) de M^lle **Monique Poyet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit une théorie euclidienne, où les équations du champ de gravitation sont

(1) $$\square h_{\mu\nu} = -\chi T_{\mu\nu},$$

où $\chi = 8\pi G/c^4$, G étant la constante de gravitation; $T_{\mu\nu}$ est le tenseur d'énergie-impulsion des sources et $h_{\mu\nu}$, tenseur symétrique du second rang, le potentiel phénoménologique de gravitation.

On se propose de définir un tenseur d'énergie-impulsion du champ de gravitation tel que la théorie rende compte des effets expérimentaux.

1. *Équations du champ.* — Dans l'espace-temps de Minkowski, on fait choix d'un repère tel que le tenseur métrique soit

$$\eta_{\mu\nu} = (-\delta_{pq}, \delta_{\mu 4}).$$

A partir d'un lagrangien :

(2) $$2L = -\chi\, \partial_\sigma h_{\mu\nu}\, \partial^\sigma h^{\mu\nu} + 2 h_{\mu\nu} T^{\mu\nu},$$

un principe variationnel $\delta \int L\, d^4x = 0$, pour des variations $\delta h_{\mu\nu}$ nulles à la limite du domaine d'intégration, conduit aux équations de champ (1).

2. *Solution statique à symétrie sphérique.* — Si l'on assimile la matière à un fluide parfait d'équation d'état,

(3) $$p = k\mu c^2,$$

où $k$ est une constante, le champ créé par une masse statique et sphérique, solution de (1), est

(4) $$h_{ij} = -\frac{kmG}{c^2 r}\delta_{ij} = -kf\delta_{ij}, \qquad h_{44} = -\frac{mG}{c^2 r} = -f,$$

où $m$ est la masse du corps central.

3. *Mouvement d'une particule d'épreuve.* — Il est déterminé par la loi de conservation de l'énergie-impulsion totale

(5) $$\partial_\gamma[\Sigma_\beta{}^\gamma + T_\beta{}^\gamma] = 0,$$

$\Sigma_{\mu\nu}$ est le tenseur d'énergie-impulsion du champ de gravitation, que nous définissons comme une combinaison linéaire du tenseur « métrique » d'énergie-impulsion et du tenseur « canonique » d'énergie-impulsion.

Or

(6) $$\chi\sqrt{-g}\,\Sigma^{\text{can}}{}_\beta{}^\gamma = \delta_\beta{}^\gamma(\sqrt{-g}\,L) - \partial_\beta h_{\alpha\delta}\frac{\partial(\sqrt{-g}\,L)}{\partial(\partial_\gamma h_{\alpha\delta})},$$

(7) $$-\frac{\chi}{2}\sqrt{-g}\,\Sigma^{\text{mét}}{}_{\alpha\beta} = \frac{\partial(\sqrt{-g}\,L)}{\partial g^{\alpha\beta}} - \partial_\sigma\left[\frac{\partial(\sqrt{-g}\,L)}{\partial(\partial_\sigma g^{\alpha\beta})}\right],$$

alors

(8) $$\Sigma_{\mu\nu} = a\,\Sigma^{\text{can}}{}_{\mu\nu} + b\,\Sigma^{\text{mét}}{}_{\mu\nu}.$$

Compte tenu de (6), (7), (2) et (1), les équations du mouvement (5) s'écrivent

(9) $$(\eta_{\beta\nu} + 2bh_{\beta\nu})\,\partial_\gamma T^{\nu\gamma} = T^{\alpha\nu}[(a+b)\,\partial_\beta h_{\alpha\nu} - 2b\,\partial_\alpha h_{\beta\nu}],$$

$T^{\alpha\beta}$ représente le tenseur d'énergie-impulsion de la particule d'épreuve

(10) $$T^{\alpha\beta} = m_0 c^2 u^\alpha u^\beta.$$

4. *Mouvement d'une particule d'épreuve soumise à un champ statique à symétrie sphérique. Avance du périhélie des planètes.* — Remplaçons les $h_{\mu\nu}$ par leurs valeurs (4) dans les équations du mouvement (9) qui s'écrivent alors

(11) $$[(1+2bkf)\,\delta_{\beta i} + (1-2bf)\,\delta_{\beta 4}]\,\eta_{\beta\nu}\partial_\gamma T^{\nu\gamma} = T^{\alpha\nu}[(a+b)\,\partial_\beta h_{\alpha\nu} - 2b\,\partial_\alpha h_{\beta\nu}].$$

Dans les premiers membres, les indices $\beta$ ne se somment pas, mais indiquent que seul le premier terme intervient quand $\beta = i$, et de même, que seul le second terme intervient quand $\beta = 4$.

Après une transformation classique, les équations (11) s'écrivent

(12) $$[(1+2bkf)\,\delta_{\beta i} + (1-2bf)\,\delta_{\beta 4}]\,u^\gamma\partial_\gamma u^\beta = (\eta_{\beta\gamma} - u_\beta u_\gamma)\,u^\alpha u^\nu[(a+b)\,\partial^\gamma h_{\alpha\nu} - 2b\,\partial_\alpha h^\gamma{}_\nu].$$

En particulier, l'équation $\beta = 1$, où l'on a négligé tous les termes de degré $\geq 5$ en $1/c$ s'écrit

(13) $$\left(1 + 2bk\frac{mG}{c^2 r}\right)x'' = -(a+b)\frac{mG}{c^2 r^3}x - (a+b)(1+k)\frac{mG}{c^2 r^3}x(x'^2 + y'^2 + z'^2) - \ldots$$
$$- [a - b(1+2k)]\frac{mG}{c^2 r^3}x'(xx' + yy' + zz').$$

Enfin, si l'on calcule l'équation de la trajectoire de la particule, dans le plan $z = z' = 0$, on trouve

(14) $$\left(\frac{du}{d\theta}\right)^2 + u^2 = \frac{c^2}{h^2}\,\frac{a+b}{bk - a(2+k)}\left(1 + \frac{2bkmG}{c^2}u\right)^{\frac{b(2k+1)-a}{bk}}$$
$$\times\left[1 - K\left(1 + \frac{2bkmG}{c^2}u\right)^{\frac{a(2+k)-bk}{bk}}\right].$$

On a posé

$$u = \frac{1}{r} \quad \text{et} \quad r^2 = x^2 + y^2; \qquad x = r\cos\theta, \quad y = r\sin\theta.$$

Après dérivation par rapport à $\theta$ et développement autour de $u$ supposé petit,

(15) $$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = \frac{mG}{h^2}(a+b)\left\{1 + \frac{2mGu}{c^2}[2b(1+k) + ka] + \frac{2m^2G^2u^2}{c^4}[\ldots] + \ldots\right\}.$$

Et, pour retrouver l'approximation newtonienne, on doit avoir

(16) $$a + b = 1.$$

Les équations (15) conduisent alors à une avance de périhélie de

$$2\pi\varepsilon = \frac{2\pi m G}{c^2 p}[2b(1+k)+ka]. \tag{17}$$

5. *Conclusions.* — Pour obtenir l'avance observée

$$2\pi\varepsilon = \frac{6\pi m G}{c^2 p}, \tag{18}$$

1° si l'on prend comme tenseur d'énergie-impulsion du champ, le tenseur « métrique » : $a = 0$ et $b = 1$, d'après (16), il faut que $k = 1/2$. Si $k \sim 0$ [ce que les données astronomiques usuelles imposent, *cf.* (3)], la définition de l'énergie-impulsion gravitationnelle au moyen du tenseur métrique conduit à une avance égale aux 2/3 de l'avance observée effectivement;

2° si l'on prend comme tenseur d'énergie-impulsion du champ, le tenseur « canonique » : $a = 1$, $b = 0$, il faut que : $k = 3$. Si $k \sim 0$, le tenseur « canonique » ne permet la prévision d'aucune avance de périhélie;

3° si l'on prend $k \sim 0$, avec un tenseur d'énergie-impulsion de champ qui est combinaison linéaire du tenseur « métrique » et du tenseur « canonique », on doit avoir

$$a = -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad b = \frac{3}{2}.$$

(*) Séance du 1er avril 1963.

RELATIVITÉ. — *Les variétés caractéristiques des fluides chargés de conductivité finie en Relativité générale.* Note de M. **Guy Pichon**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans la résolution du problème de Cauchy, apparaissent, outre les caractéristiques des équations de Maxwell, des caractéristiques correspondant aux ondes hydrodynamiques. Pour chaque direction existent deux vitesses de propagation dont la valeur dépend du vecteur de Poynting électromagnétique. Les notations employées sont celles de Y. Bruhat (1) et Pham Mau Quan (2).

Les équations. — Sur la variété $V^4$ de la Relativité générale, de métrique $g_{\alpha\beta}$ le schéma fluide chargé est décrit par le tenseur $T_{\alpha\beta}$ symétrique,

(1) $$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} + \tau_{\alpha\beta} + \bar{\tau}_{\alpha\beta} + \tau^{(v)}_{\alpha\beta},$$

où $\rho$ est la densité, $p$ la pression, $u_\alpha$ le vecteur vitesse unitaire, $\tau_{\alpha\beta}$ le tenseur de Maxwell d'un schéma électromagnétique inductif, $\tau^{(v)}_{\alpha\beta}$ un tenseur qui tient compte des processus dissipatifs (viscosité, échanges de chaleur), $\bar{\tau}_{\alpha\beta}$ un tenseur qui symétrise le tenseur de Maxwell et qu'on appelle tenseur d'interaction. Nous supposerons que $\nabla_\alpha \bar{\tau}^\alpha{}_\beta = 0$.

Le tenseur de Maxwell a pour expression

(2) $$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4} g_{\alpha\beta} (G^{\lambda\mu} H_{\lambda\mu}) - G^\rho{}_\alpha H_{\rho\beta},$$

où $G_{\alpha\beta}$ et $H_{\alpha\beta}$ sont deux tenseurs antisymétriques qui servent à définir le champ électromagnétique (2). Nous négligerons les processus dissipatifs. Les équations sont alors les équations d'Einstein

(3) $$S_{\alpha\beta} = \chi T_{\alpha\beta},$$

les équations de conservation

(4) $$\nabla_\alpha \left( (\rho + p)\, u^\alpha u_\beta - p g^\alpha_\beta + \tau^\alpha{}_\beta \right) = 0,$$

les équations de Maxwell

(5) $$\nabla_\alpha \overset{*}{H}{}^{\alpha\beta} = 0,$$

(5') $$\nabla_\alpha G^{\alpha\beta} = J^\beta,$$

$\overset{*}{H}{}^{\alpha\beta}$ est le tenseur adjoint de $H^{\alpha\beta}$ et $J^\beta$ est le vecteur courant électrique. En introduisant la densité propre de charge $\gamma$ et la conductivité $\sigma$ on a

(6) $$J^\beta = \gamma u^\beta + \sigma u^\rho H_{\rho\mu}.$$

Nous nous placerons dans le cas où les inductions sont parallèles aux champs, c'est-à-dire où

(7) $$u^\beta G_{\beta\alpha} = \varepsilon u^\beta H_{\beta\alpha}, \qquad u^\beta \overset{*}{H}_{\beta\alpha} = \mu u^\beta \overset{*}{G}_{\beta\alpha},$$

$\varepsilon$ et $\mu$ étant les perméabilités électrique et magnétique supposées constantes

(ce qui revient à négliger les phénomènes d'électrostriction et de magnétostriction). Dans ces conditions, on a [2]

$$\mu G_{\gamma\alpha} = H_{\gamma\alpha} + (1 - \varepsilon\mu)[H_{\beta\gamma} u^\beta u_\alpha - H_{\beta\alpha} u^\beta u_\gamma]. \qquad (8)$$

L'équation d'état du fluide sera traduite par une relation du type $\rho = \varphi(p)$.

LE PROBLÈME DE CAUCHY. — Sur l'hypersurface ($\Sigma$) orientée dans l'espace, d'équation $x^0 = 0$ les données de Cauchy seront

$$u_\alpha, \quad p, \quad H_{\alpha\beta}, \quad g_{\alpha\beta}, \quad \partial_0 g_{\alpha\beta}.$$

Lichnerowicz [3] a montré que, sous l'hypothèse $g^{00} \neq 0$, les équations d'Einstein permettent le calcul des $\partial_{00} g_{\alpha\beta}$ sur ($\Sigma$). Le calcul des dérivées premières inconnues se ramène à celui des 12 quantités

$$\partial_0 H_{\alpha\beta}, \quad \partial_0 u_\alpha, \quad \gamma, \quad \partial_0 \rho$$

et nous disposons des 12 équations (4), (5) et (5').

*Calcul de* $\gamma$. — En désignant par (D. C.) toute fonction des données de Cauchy, (5') donne, pour $\beta = 0$ contravariant,

$$\gamma u^0 = (\text{D. C.}), \qquad (9)$$

ce qui donne $\gamma$ sous l'hypothèse $u^0 \neq 0$.

*Calcul des* $\partial_0 H_{\alpha\beta}$. — (5) donne

$$\partial_0 H_{ij} = (\text{D. C.}) \qquad (i, j, \ldots = 1, 2, 3). \qquad (10)$$

Le calcul des trois quantités $\partial_0 H_{0i}$ s'effectue à l'aide de (5') qui, compte tenu de (9) et (10), s'écrit

$$[(g^{00} - (1 - \varepsilon\mu) u^0 u^0)\, \delta^j_k + (1 - \varepsilon\mu) u_k (u^0 g^{j0} - g^{00} u^j)]\, \partial_0 H_{0j} = (\text{D. C.}).$$

Le déterminant du système s'écrit

$$g^{00}[g^{00} - (1 - \varepsilon\mu) u^0 u^0]^2 = \Delta.$$

Sous l'hypothèse $\Delta \neq 0$ on saura calculer les $\partial_0 H_{0j}$.

*Calcul des* $\partial_0 u_\alpha$ *et* $\partial_0 \rho$. — On utilise les conditions de conservation. Compte tenu [2] de

$$\nabla_\alpha \tau^\alpha{}_\beta = J^\lambda H_{\lambda\beta} - \frac{1 - \varepsilon\mu}{\mu} H^{\rho\sigma} H_{\rho\alpha} u_\sigma \nabla_\beta u^\alpha, \qquad (11)$$

nous obtenons les équations de continuité et du mouvement

$$\nabla_\alpha([\rho + p] u^\alpha) - u^\lambda \partial_\lambda p + J^\lambda u^\beta H_{\lambda\beta} - \frac{1 - \varepsilon\mu}{\mu} H^{\rho\sigma} H_{\rho\alpha} u_\sigma u^\beta \nabla_\beta u^\alpha = 0, \qquad (12)$$

$$(\rho + p) u^\alpha \nabla_\alpha u_\beta - (g^\lambda_\beta - u_\beta u^\lambda)\left[\partial_\lambda p - J^\rho H_{\rho\lambda} + \frac{1 - \varepsilon\mu}{\mu} H^{\rho\sigma} H_{\rho\alpha} u_\sigma \nabla_\lambda u^\alpha\right] = 0 \qquad (13)$$

auxquelles nous ajoutons

$$u^\alpha u_\alpha = 1. \qquad (14)$$

Nous obtenons alors le système

(15) $$(\rho + p)\,\partial_0 u^0 + u^0 \partial_0 \rho - A_\alpha u^0 \partial_0 u^\alpha = (\text{D. C.}),$$

(16) $$(\rho + p)\,u^0 \partial_0 u^0 - (g^{00} - u^0 u^0)[\partial_0 p + A_\alpha \partial_0 u^\alpha] = (\text{D. C.}),$$

(17) $$u^\alpha \partial_0 u_\alpha = (\text{D. C.}),$$

où l'on a posé $A_\alpha = (1 - \varepsilon\mu)/\mu.\ H^{\rho\sigma} H_{\rho\alpha} u_\sigma$.

En supposant $u^0 \neq 0$ on se ramène alors au système à trois inconnues

$$(\rho + p)\,u^0 u_0 u_0 \partial_0 u^i - (g^{0i} - u^0 u^i)\left[(A_k u_0 - A_0 u_k)\left(1 + \frac{1}{\varphi'}\right) u^0 + \frac{\rho + p}{\varphi'} u_k\right] \partial_0 u^k = (\text{D. C.})$$

dont le déterminant a pour expression

$$[(\rho + p)\,u^0 u^0 u_0]^2 \Big[(\rho + p)\,u^i u_0 u_0 - (g^{0k} - u^k u^0) \times \left\{(A_k u_0 - A_0 u_k)\left(1 + \frac{1}{\varphi'}\right) u^0 + \frac{\rho + p}{\varphi'} u_k\right\}\Big] = \Delta_1.$$

En introduisant le vecteur de Poynting électromagnétique

$$P^\rho = (g^{\alpha\rho} - u^\alpha u^\rho)\,u^\beta \tau_{\alpha\beta},$$

le deuxième facteur de $\Delta_1$ a pour expression, après division par $(\rho + p)/\varphi'$ et dans un système quelconque de coordonnées où $\Sigma$ aurait pour équation $f(x^\lambda) = 0$,

$$L(f) \equiv \left[\varphi' u^\alpha u^\beta + (g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta) + \frac{1 + \varphi'}{\rho + p}(1 - \varepsilon\mu)\,u^\alpha P^\beta\right] \partial_\alpha f\, \partial_\beta f.$$

Les variétés caractéristiques qui apparaissent dans la résolution du problème de Cauchy sont donc les variétés tangentes au cône isotrope, les variétés engendrées par les lignes de courant de la matière, les variétés caractéristiques des équations de Maxwell et les variétés définies par $L(f) = 0$ qui correspondent aux ondes hydrodynamiques. Les trois premières espèces ont déjà été étudiées [(2), (3)].

Étude des variétés $V_c^3$ définies par $L(f) = 0$. — Les variétés $V_c^3$ peuvent être interprétées comme des ondes hydrodynamiques dont la propagation est perturbée par la présence du champ électromagnétique.

Les vitesses de propagation par rapport au repère propre pour une direction donnée de vecteur unitaire $\vec{n}$ [méthode de Y. Bruhat (1)] sont solutions de l'équation en $v$

(18) $$\varphi' v^2 - \frac{1 + \varphi'}{\rho + p}(1 - \varepsilon\mu)\,v\,(P.n) - 1 = 0.$$

Pour une direction perpendiculaire au vecteur de Poynting la vitesse de propagation est $v = 1/\sqrt{\varphi'}$, c'est-à-dire la vitesse de propagation classique en l'absence de champ électromagnétique.

Boa-Teh-Chu a obtenu les équations non relativistes des fluides chargés dans les hypothèses où nous nous sommes placé ([4]). La résolution du problème de Cauchy fait apparaître des surfaces d'ondes dont la vitesse de propagation calculée par la méthode d'Hadamard est solution de l'équation du second degré en $v$

$$\varphi' v^2 - \frac{\varphi'}{\rho} (1 - \varepsilon\mu) (\vec{P} . \vec{n}) v - 1 = 0. \tag{19}$$

La présence de $p$ dans l'équation (18) ne constitue qu'une correction relativiste habituelle, mais la présence dans le second monome de $1 + \varphi'$ au lieu de $\varphi'$ constitue une correction qui devient importante quand $\varphi'$ est petit devant 1, c'est-à-dire quand le fluide est peu compressible.


([1]) Y. BRUHAT, *Astron. Acta*, 6, 1960.

([2]) PHAM MAU QUAN, *J. Rat. Mech. Anal.*, 5, 1956.

([3]) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([4]) BOA-TEH-CHU, *Physics of Fluids*, 2, 1959, p. 1.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie non linéaire des transitions quantiques.* Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur montre comment se concilient les systèmes conservatifs et réversibles de la Mécanique quantique avec les systèmes non conservatifs et irréversibles de la théorie non linéaire des transitions.

Une analyse approfondie du phénomène général de quantification et de la théorie de la stabilité du mouvement nous a conduits, MM. Andrade e Silva, Fer, Leruste et moi-même à la conclusion que la microphysique ferait un grand progrès en abandonnant l'hypothèse de l'existence *a priori* et exclusive des états quantiques. Nous avons supposé, au contraire, que ceux-ci ne sont que les états les plus probables des systèmes atomiques, aboutissement de phénomènes très rapides et irréversibles qui font appel à des échanges d'énergie avec un milieu extérieur diffusant ([1]).

Nous avons reconnu aussi la nécessité de regarder les états quantiques comme des états asymptotiquement stables, afin de comprendre qu'un atome puisse rester, serait-ce un temps très bref, dans un état quantique malgré les perturbations continuelles qu'il subit ([2]). L'impossibilité où l'on se trouve de connaître ou d'éliminer ces perturbations devrait à notre avis écarter de la microphysique toute théorie (à moins qu'elle ne soit qu'un procédé de calcul) qui suppose la connaissance *exacte* des champs de forces, des conditions initiales, des conditions aux limites (surtout à l'infini !) ou même des équations du mouvement. Au contraire, les erreurs nécessaires qu'on commet sur ces données ne devraient pas modifier fondamentalement les résultats; autrement dit, la théorie doit jouir de la *stabilité de structure* au sens d'Andronov et Pontriaguine ([3]). C'est sur cette idée que se fonde notre tentative et maint exemple atteste qu'elle n'est pas utopique ([4]).

Les travaux récents de M. de Broglie ont permis de donner une forme nouvelle à notre théorie ([5]); nous y sommes parvenus, M. Andrade e Silva et moi-même en étendant aux processus irréversibles (transitions quantiques) la thermodynamique du corpuscule isolé et en mettant en évidence l'analogie de ces processus avec l'évolution d'un système dynamique à stabilité asymptotique ([6]). J'ai pu ensuite fonder rigoureusement cette analogie en montrant que l'entropie d'un système dynamique certain est une fonction de Liapounov ([7]); ma démonstration portait sur les équations différentielles mais on la généraliserait sans peine aux équations d'onde. Je voudrais faire maintenant à ce sujet une remarque simple mais importante : on peut supposer que les états quantiques (c'est-à-dire les sur-

faces $\Sigma_m$ de ma Note) possèdent une énergie bien définie mais celle-ci ne saurait se conserver pour tous les mouvements. En effet, si l'énergie était une intégrale première *univoquement définie et continue*, l'état quantique $\Sigma_m$ serait sur une surface d'énergie et ne pourrait jamais être rejoint par un point issu d'une autre surface, même voisine : il ne serait donc pas asymptotiquement stable. Notre système ne saurait donc conserver l'énergie; il ne peut être isolé et l'intervention d'un milieu extérieur ne se réduit pas à des fluctuations qui modifient les prévisions d'une dynamique conservative; il faut considérer que c'est l'équilibre des échanges avec l'extérieur qui assure la stabilité des états quantiques. De telles circonstances sont classiques en théorie des vibrations : un système auto-oscillant (une horloge, un générateur haute fréquence, une corde de violon, etc.) dissipe de l'énergie d'une part et en gagne de l'autre. Le bilan des échanges est nul dans les états stationnaires (cycles limites) bien que ces échanges se poursuivent durant tout le mouvement. Sur ce point, la théorie des transitions quantiques diffère essentiellement, car nous admettons, au moins provisoirement, qu'une fois achevée la transition, les échanges d'énergie avec l'extérieur deviennent si faibles qu'on peut représenter les états quantiques par les équations conservatives de la mécanique quantique. Seules les transitions ne sont pas conservatives mais les modèles que nous avons étudiés ([4]) montrent que le système cède ou emprunte au milieu extérieur une énergie égale à celle du quantum émis ou absorbé. Nos équations ne violent donc aucune loi physique connue.

Admettons avec MM. Terletsky ([8]) et de Broglie ([5]) que le milieu extérieur est un thermostat, alors l'évolution de notre système sera commandée par la décroissance de son *énergie libre*

$$F = U - TS, \qquad (1)$$

où U est son énergie interne, S son entropie et T la température du thermostat. C'est donc l'énergie libre et non l'entropie du système qui sera une fonction de Liapounov généralisée [car *mutatis mutandis*, ma précédente démonstration demeure valable ([7])]. On peut représenter l'évolution de l'atome par un point qui descend une montagne d'énergie libre (nous parlions au début, avec MM. de Broglie et Andrade e Silva, d'une montagne de néguentropie). Au flanc de cette montagne, des petites cuvettes représenteront les états quantiques. Le point peut s'y arrêter et comme il est dans un trou d'énergie libre, il y demeurera malgré les fluctuations du thermostat. Une fluctuation plus forte peut le jeter, cependant, hors du trou et il descendra alors *irréversiblement* vers un état inférieur. Nous avons là une émission « spontanée ». La probabilité pour qu'en une unité de temps survienne une fluctuation assez forte pour que le point franchisse la barrière d'énergie libre qui « protège » l'état quantique nous fournira le temps de vie moyen de cet état. Afin que le principe de minimum d'énergie

libre soit tout le temps respecté, il me paraît naturel d'admettre que c'est le long des *lignes de talweg* de la montagne d'énergie libre que s'effectue la transition.

Il est intéressant de noter qu'en un minimum d'énergie libre (état quantique), le système atomique peut être regardé comme isolé; son énergie interne U est donc constante et comme son mouvement est isotherme on voit d'après (1) qu'il est aussi isentropique. Ceci explique que la thermodynamique de M. de Broglie qui concerne précisément de tels états d'équilibre et les fluctuations autour de ces états puisse faire intervenir l'entropie au lieu de l'énergie libre.

Je voudrais maintenant essayer de répondre à une question qu'on peut se poser au sujet de notre théorie : notre hypothèse de l'irréversibilité des transitions quantiques est-elle contraire à ce que la Mécanique quantique appelle la microréversibilité ? Je pense que non. En effet, qu'est-ce que la microréversibilité ? C'est l'égale probabilité de l'absorption et de l'émission induite qui résulte de l'hermiticité des matrices de transition ([8]). Cette réversibilité ne concerne d'ailleurs des phénomènes *réels* que dans le seul cas où le système émetteur se trouve en équilibre thermodynamique avec le rayonnement, ce qui s'exprime alors par la symétrie des coefficients d'Einstein de la théorie du rayonnement noir ([9]). Remarquons d'abord que ce problème n'est pas celui que nous avons traité jusqu'ici puisque nous n'avons considéré que des systèmes atomiques « isolés », c'est-à-dire n'échangeant avec le reste de l'univers que des quantités d'énergie négligeables devant les quanta de radiation qu'ils peuvent émettre ou absorber. Mais quand même traiterions-nous de l'émission induite, nous ne saurions contredire la théorie des quanta, pour la simple raison que celle-ci ne décrit pas les transitions quantiques : elle ne décrit que les états stationnaires et calcule la probabilité qu'un système se trouvant initialement dans un tel état, se trouve ultérieurement dans un autre. Comment on passe de l'un à l'autre n'est pas dit dans la théorie et c'est le problème que nous posons.

Si donc nous considérons une enceinte isolée contenant de la matière et du rayonnement, la Mécanique quantique ne fera intervenir qu'une seule statistique : celle qui nous donnera la distribution finale de l'énergie entre la matière et le rayonnement. Nous devrons, pour notre part, à chaque transition quantique de l'un des atomes de la matière considérer une nouvelle mécanique et une nouvelle thermodynamique (celle de M. de Broglie) qui nous décriront le mécanisme de la transition. Les deux problèmes sont donc posés à des niveaux différents et font intervenir *deux* statistiques : l'atome est microscopique pour la première et macroscopique pour la seconde. Que la première statistique considère qu'*à son échelle* l'équilibre est réalisé n'empêche nullement la seconde d'étudier des phénomènes irréversibles. Cette situation n'est pas sans rapport avec celle d'un démographe étudiant une population stagnante et pour qui

la mort d'un individu est une fluctuation instantanée au voisinage d'un état d'équilibre, alors que le biologiste regardera la mort du même individu comme un phénomène irréversible. Ils ont raison tous les deux, n'ayant ni la même échelle de temps ni la même échelle de longueur.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) J. ANDRADE E SILVA, F. FER, PH. LERUSTE et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2305, 2482 et 2662; *Cahiers de Physique*, 15, 1961, p. 209.

(2) N. KRASSOVSKY, *Quelques problèmes sur la théorie de la stabilité du mouvement*, Moscou, 1959, chap. V (en russe).

(3) S. LEFSCHETZ, *Differential equations ; geometric theory*, New-York, 1957; A. ANDRONOV, A. VITT et S. KHAÏKIN, *La théorie des vibrations*, Moscou, 1959.

(4) J. ANDRADE E SILVA, F. FER, PH. LERUSTE et G. LOCHAK, *Cahiers de Physique*, 16, 1962, p. 1.

(5) L. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1078; 255, 1962, p. 807; 255, 1962, p. 1052.

(6) J. ANDRADE E SILVA et G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4260.

(7) G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4436.

(8) J. TERLETSKY, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 681.

(9) D. BOHM, *Quantum theory*, London, 1960, § 18.

(*Institut Henri Poincaré, Paris*
et *Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay*.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion inélastique électron-proton et muon-proton à la résonance 3/2 dans le modèle isobarique.* Note (*) de M. **Jean-Marie Abillon**, présentée par M. Francis Perrin.

A l'aide d'un modèle isobarique simplifié, on détermine une constante de couplage et un facteur de forme expérimental de l'isobare (3/2, 3/2), ainsi que les sections efficaces de production de mésons $\mu$ par les électrons ou muons.

Le but des expériences actuellement en préparation sur la diffusion élastique muon-proton est de rechercher une éventuelle anomalie du lepton $\mu$. Étant donné les énergies et les transferts d'impulsion envisagés par les expérimentateurs, l'énergie du muon diffusé élastiquement se trouve proche du domaine d'énergie correspondant à la production de la première résonance 3/2 (méson $\pi$-nucléon). L'effet inélastique de production de mésons $\pi$ peut donc apporter une contribution importante à la section efficace élastique mesurée si les expérimentateurs mesurent l'énergie finale du lepton $\mu$ avec une résolution médiocre.

Nous avons essayé d'estimer cette contribution en supposant que sa partie essentielle est donnée par la formation, puis la désintégration de l'isobare 3/2. Supposant pour le lepton $\mu$ les mêmes interactions que pour l'électron, nous calculons une section efficace inélastique valable pour l'électro-production comme pour la $\mu$-production.

Ce calcul a été mené dans le formalisme isobarique introduit par Minami et coll. [1] en 1952. Le processus que nous envisageons peut être schématisé au plus bas ordre de la théorie de perturbation, par le diagramme (*fig.* 1) :

Le propagateur d'une particule de spin 3/2 est donné par Takahashi et Umezawa [2]. Supposant que l'isobare se trouve près de sa couche de masse, nous obtenons pour ce propagateur

$$\begin{aligned}\sigma_{F_{\mu\nu}}(\underline{l}) &= \frac{i}{(2\pi)^4}\,\frac{1}{\underline{l}^2-M^{*2}+i\varepsilon}(\bar{l}+W)\left[\delta_{\mu\nu}-\frac{1}{3}\gamma_\mu\gamma_\nu-\frac{1}{3W}(\gamma_\mu l_\nu-\gamma_\nu l_\mu)-\frac{2}{3W^2}l_\mu l_\nu\right]\\ &= \frac{i}{(2\pi)^4}\,\frac{1}{\underline{l}^2-M^{*2}+i\varepsilon}R_{\mu\nu}(\underline{l}),\end{aligned}$$

où $l_\mu$ est le quadrivecteur impulsion-énergie de l'isobare, $M^*$ la « masse » de l'isobare (1230 MeV) et $W=(\underline{l}^2)^{1/2}$.

Les hamiltoniens décrivant les interactions qui interviennent aux deux vertex attachés à la ligne de l'isobare virtuel ont été donnés par Minami et coll.

$$H_{\pi NN^*}=\frac{G}{m}\overline{\Psi}_\lambda\psi\,\partial_\lambda\Phi+\text{c. h.},$$

où $\Psi_\lambda$, $\psi$ et $\Phi$ sont respectivement les champs libres de l'isobare, du nucléon et du méson $\pi$ de masse $m$

$$H_{\gamma PN^*}=\frac{\mathcal{E}_p}{M}\overline{\Psi}_\lambda\gamma_\mu\gamma_5\psi\,F_{\lambda\mu}+\text{c. h.},$$

où M est la masse du nucléon et $F_{\lambda\mu}$ le tenseur électromagnétique.

Gourdin et Salin [3] dans le cas de la photo-production et Dennery [4] dans le cas de l'électro-production montrent que la transition dipôlaire magnétique est prépondérante. L'hamiltonien $H_{\gamma p N^*}$ représente donc la contribution essentielle à l'élément de matrice.

Nous ne nous occupons pas pour l'instant du problème de la détermination des constantes de couplage G et $\mathcal{E}_p$ et du facteur de forme $F(\underline{k}^2, W)$, $\underline{k}$ étant le quadri-vecteur impulsion-énergie du photon virtuel. La section efficace que nous obtenons sera donc à multiplier par $G^2 \mathcal{E}_p^2 F^2(\underline{k}^2, W)$.

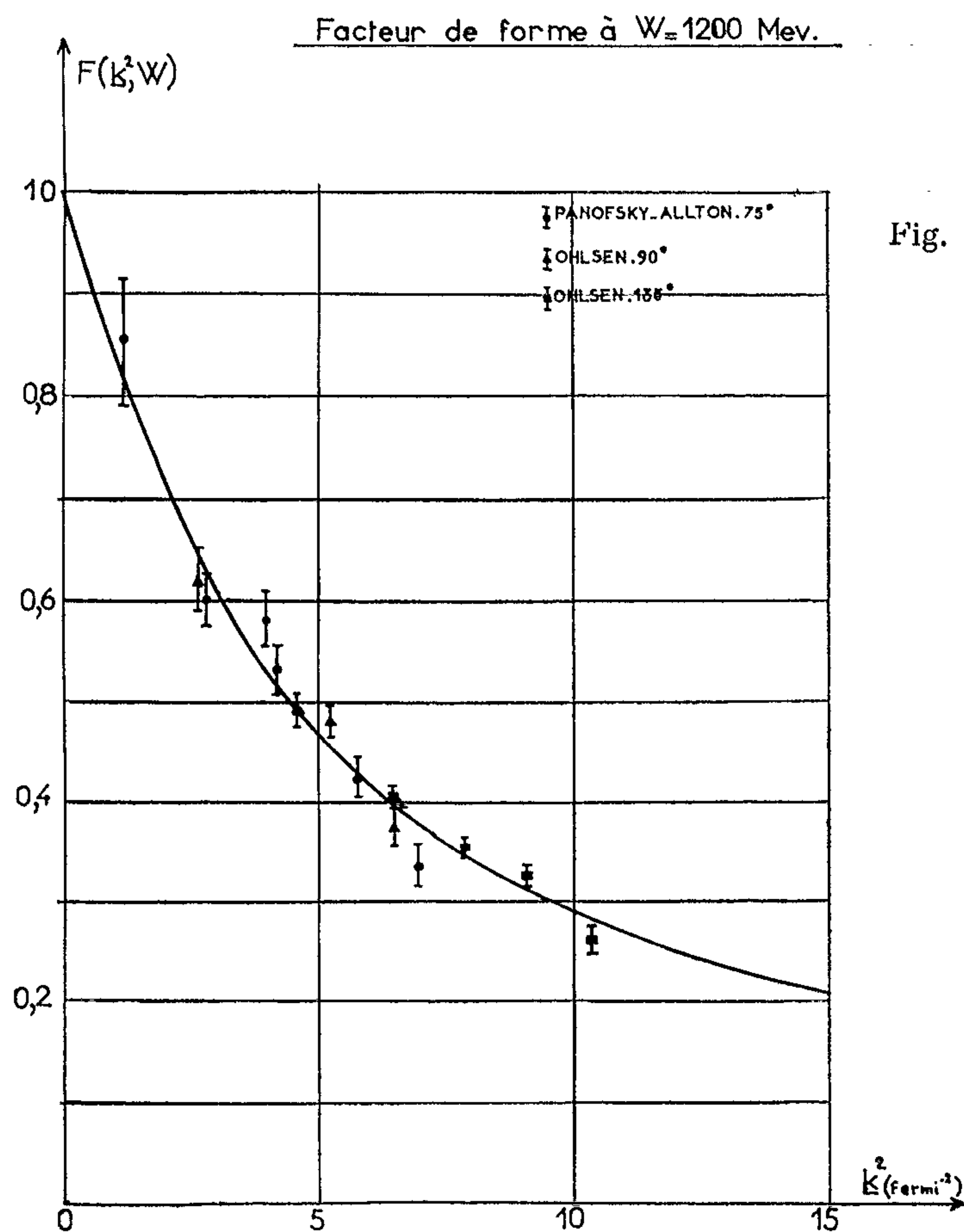



Fig. 2.

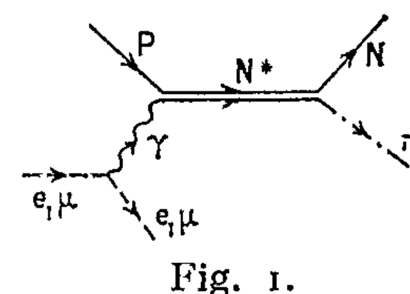



Fig. 1.

L'application des règles de Feynmann donne pour l'expression de l'élément de matrice

$$|\mathfrak{M}| = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{7}{2}}} \frac{e\mu}{m(2E(p_2)E(s_2)E(p_1)E(s_1)\omega(q))^{\frac{1}{2}}} \overline{\omega}^{\xi_2}(\vec{p}_2) q_\lambda,$$

$$R_{\lambda\mu}(\underline{t}) \frac{1}{\underline{t}^2 - W^2 + i\varepsilon} \gamma_\nu \gamma_5 \omega^{\xi_1}(\vec{p}_1)(k_\mu \delta_{\nu\sigma} - k_\nu \delta_{\mu\sigma}) \frac{1}{\underline{k}^2} u^{\zeta_2}(\vec{s}_2),$$

$$\gamma_\sigma u^{\zeta_1}(\vec{s}_1)\, \delta^{(4)}(\underline{p}_1 + \underline{s}_1 - \underline{p}_2 - \underline{s}_2 - \underline{q}),$$

où $\underline{p}_1$ et $\underline{s}_1$ sont les quadri-impulsions respectives du proton et du lepton initiaux, $\underline{p}_2$, $\underline{s}_2$ et $\underline{q}$ celles du proton, du lepton et du méson $\pi$ finals. $\mu$ est la masse du lepton et $e$ la charge électromagnétique : $e = (4\pi/137)^{1/2}$.

Les méthodes habituelles de calcul d'une section efficace conduisent à une expression $d^2\sigma'/d\Omega\, dE(s_2)$ écrite sous forme d'une intégrale à effectuer sur l'énergie finale E ($p_2$) du nucléon, après que nous ayons adopté pour traduire la forme de la résonance une expression du type Breit-Wigner : $1/[(W - M^*)^2 + (\Gamma^2/4)]$, où $\Gamma$ est la largeur de la résonance dans le système du centre de masse $\pi$-nucléon. Nous avons laissé le soin de cette intégration à la calculatrice Bull du Collège de France. Soit $\sigma_{th}$ la section efficace ainsi obtenue.

La constante de couplage G a été donnée par G. Bordes [5] : $G^2 \approx 6,1$.

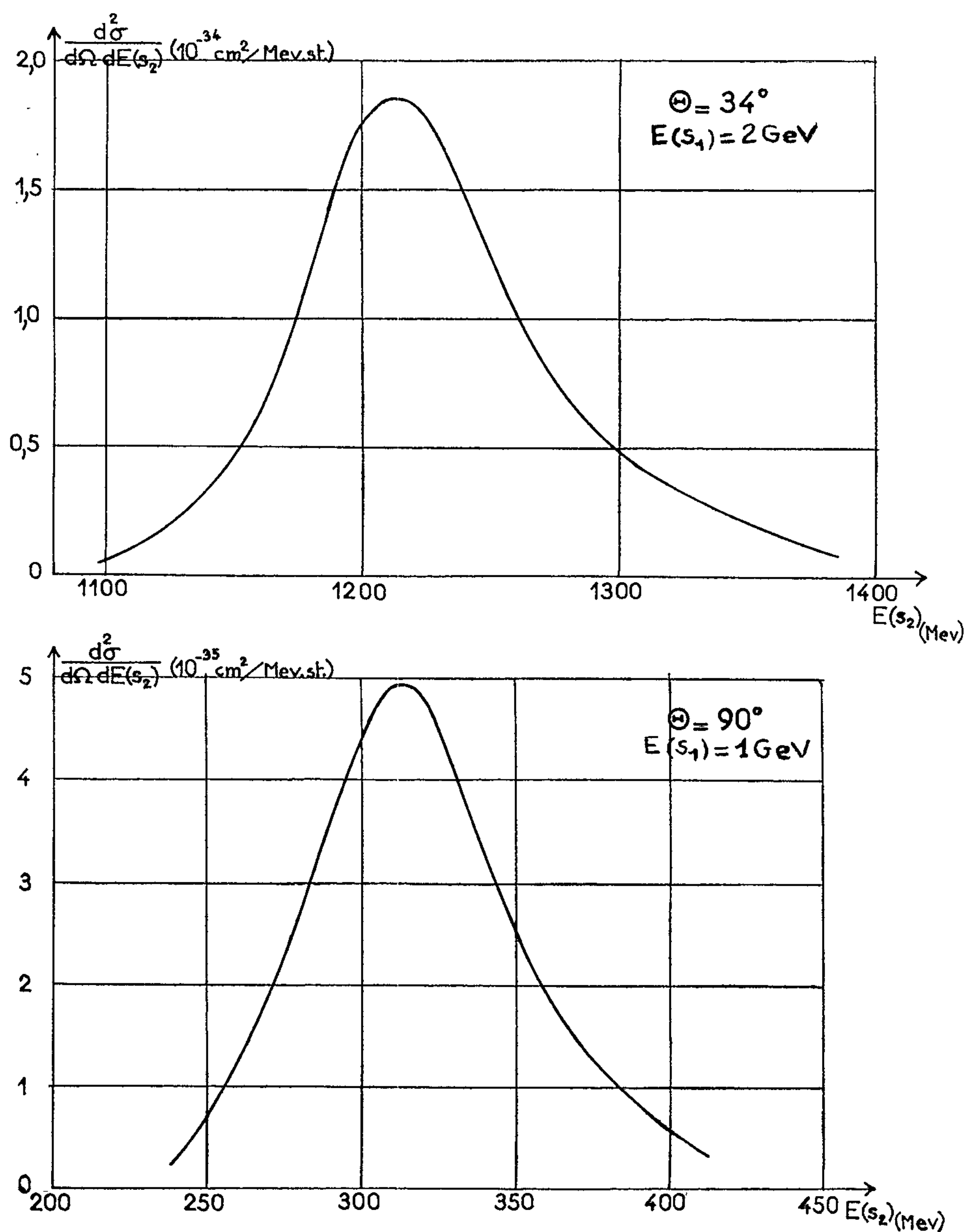



Fig. 3.

Si $\sigma_{exp}$ est la section efficace différentielle pour un angle de diffusion $\theta$ et une énergie finale du lepton donnés, le rapport $\sigma_{exp}/G^2\sigma_{th} = \mathcal{E}_p^2 F^2(\underline{k}^2, W)$ permet de calculer la valeur du carré de la constante de couplage $\gamma PN^*$ à la résonance, limite de cette expression pour $\underline{k}^2 = 0$ et $W = M^*$, ainsi que la forme du facteur $F(\underline{k}^2, W)$.

Pour l'énergie $W \approx 1200$ MeV la plus souvent utilisée par Panofsky-Allton (6) et Ohlsen (7), nous avons pu obtenir une expression analytique du facteur de forme $F(\underline{k}^2, 1200\text{ MeV})$, en supposant qu'elle est analogue à celle donnée par Clementel et Villi (8) pour le vertex $\gamma NN$, soit

$$F(\underline{k}^2, 1200\text{ MeV}) \approx -0,007 + \frac{1,837}{1+0,387|\underline{k}^2|} - \frac{0,830}{1+0,940|\underline{k}^2|},$$

où $k^2$ est en Fermi$^{-2}$, après avoir adopté pour $\mathcal{E}_p$ la valeur

$$\mathcal{E}_p \approx 0,26.$$

L'aspect du facteur de forme à $W = 1200$ MeV est représenté sur la figure 2.

La figure 3 donne l'allure des sections efficaces différentielles de $\mu$-production de mésons $\pi$ dans deux des cas envisagés dans l'expérience du C. E. R. N. :

$$E(s_1) = 2\text{ GeV}, \quad \theta = 34^\circ; \qquad E(s_1) = 1\text{ GeV}, \quad \theta = 90^\circ.$$

Nous avons tenu compte du facteur de forme $F(\underline{k}^2, 1200\text{ MeV})$ en l'extrapolant à des transferts d'impulsion atteignant jusqu'à 23 Fermi$^{-2}$ et à des valeurs de W différentes de 1200 MeV.

L'intégration numérique sur le spectre d'énergie $E(s_2)$ dans tout le domaine de la résonance 3/2 montre que la section efficace de $\mu$-production est de l'ordre de 100 % de la section efficace élastique dans le cas 2 GeV, 34°, alors que ce rapport atteint plus de 300 % dans le cas 1 GeV, 90°.

Ces estimations sont évidemment assez grossières, en raison du trop petit nombre de points expérimentaux disponibles. Cependant les résultats récents obtenus par Hand (9) vont nous permettre d'améliorer l'expression analytique du facteur de forme, celui-ci pouvant maintenant être déterminé pour des transferts allant jusqu'à 20 Fermi$^{-2}$.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) S. Minami, T. Nakano, K. Nishijima, H. Okonogi et E. Yamada, *Prog. Theor. Physics* (Japon), 8, 1952, p. 531.
(2) Y. Takahashi et H. Umezawa, *Prog. Theor. Physics* (Japon), 9, 1953, p. 14.
(3) M. Gourdin et Ph. Salin, *Nuovo Cimento*, 27, 1963, p. 193 et 309.
(4) Ph. Dennery, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 2000.
(5) G. Bordes, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 612.
(6) W. Panofsky et E. Allton, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 1155.
(7) G. Ohlsen, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 584.
(8) E. Clementel et C. Villi, *Nuovo Cimento*, 4, 1956, p. 1207.
(9) L. N. Hand, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 1834.

THERMODYNAMIQUE. — *Ruptures d'états métastables en phase liquide sous de très faibles volumes.* Note (*) de M. **Lucien Babin**, présentée par M. Jean Coulomb.

Description d'une méthode permettant d'étudier la surfusion ou la sursaturation de très faibles volumes de liquides. Ces liquides sont dispersés au sein d'un milieu inerte (émulsions); le changement d'état est décelé en ondes centimétriques ou kilométriques ou par analyse thermique différentielle.

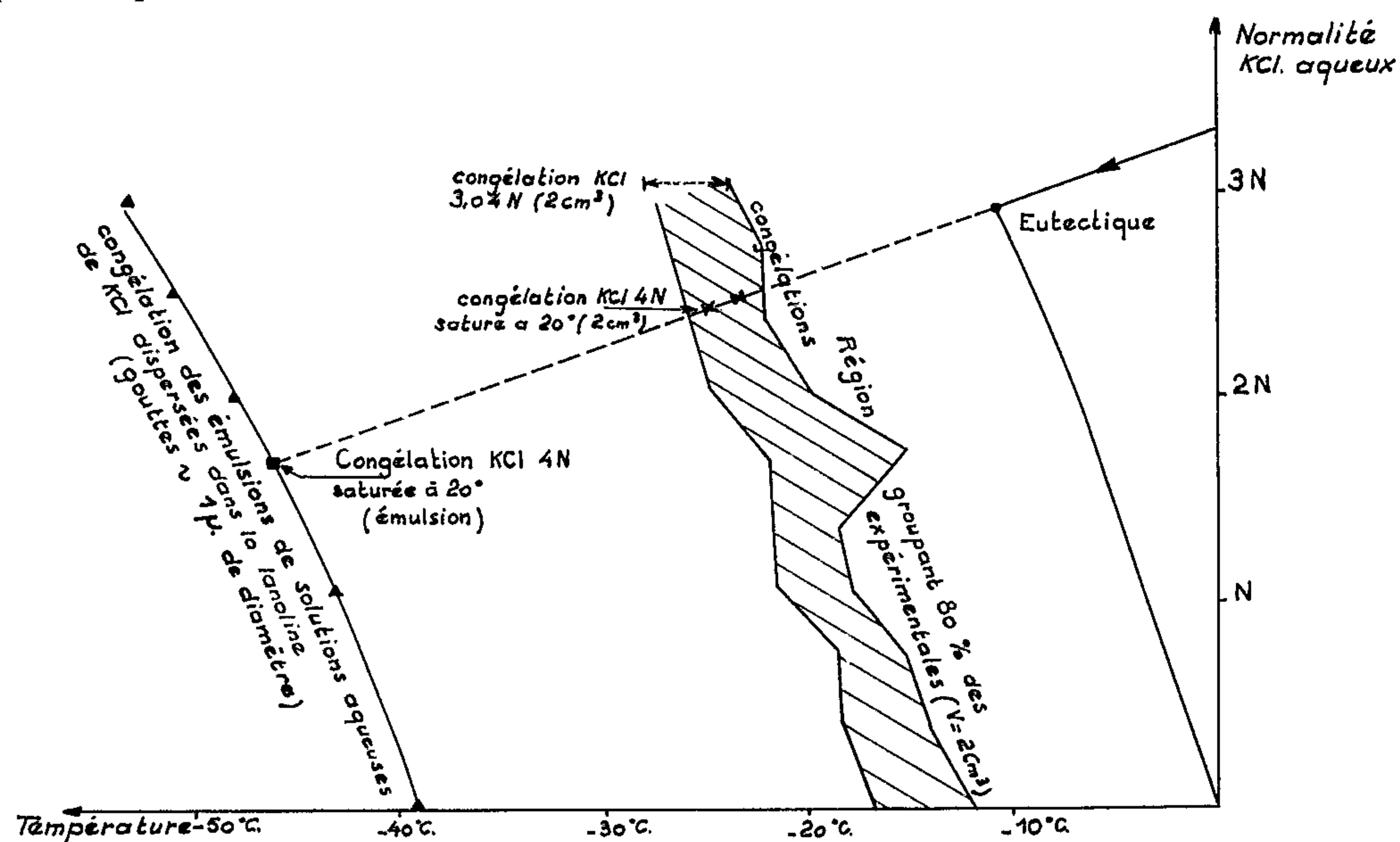
Objet. — Des volumes d'eau pure, de l'ordre du centimètre cube, peuvent être maintenus facilement en surfusion jusqu'à —14°C. Des gouttes de quelques microns à quelques millimètres de diamètre congèlent au voisinage de seuils formant une suite discontinue : —41, —33, —27, ..., —14°C, vraisemblablement liés à la structure moléculaire de la glace; le seuil de congélation observé est d'autant plus bas que les gouttes sont plus petites. Pour des volumes de l'ordre du centimètre cube, les taux de surfusion observés sont du même ordre pour l'eau pure et pour les solutions salines aqueuses, et ne dépendent pratiquement ni du sel dissous ni de sa concentration ([1]). Il est intéressant de voir s'il en est de même pour des gouttes et si, d'une façon plus générale, une influence des dimensions sur la surfusion est observable, pour des liquides autres que l'eau (corps organiques, mercure, etc.). Cette étude exige la mise au point d'une technique expérimentale particulière car les changements d'états sont difficiles à mettre en évidence sur de très petites gouttes; les méthodes que nous décrivons ci-dessous permettent d'étudier la surfusion et la sursaturation de nombreux liquides, même sous des volumes très inférieurs au micron cube.

Le liquide est émulsionné au sein d'un milieu inerte convenable : la lanoline notamment permet d'obtenir des émulsions très stables avec l'eau, les solutions salines aqueuses, le mercure, etc. La fluidité du milieu peut être modifiée à volonté en incorporant à la lanoline de l'huile de vaseline pure. Il est facile d'obtenir des concentrations en phase dispersée supérieures à 30 %, les particules de l'émulsion ayant quelques microns de diamètre. Des émulsions formées de gouttes beaucoup plus fines (dimensions très inférieures au micron) peuvent être obtenues en refroidissant des paraffines liquides ou divers solvants organiques humides ([2]). Il faut noter que les concentrations en phase dispersée sont alors très faibles, rendant les mesures plus délicates.

Méthodes. — Pour détecter le changement d'état nous avons utilisé deux types de méthodes :

1° *Mesure d'impédance complexe.* — les parties réelle et purement imaginaire de la permittivité complexe $\varepsilon' - j\varepsilon''$ de l'eau présentent des variations importantes en ondes centimétriques pour l'eau liquide et en

ondes kilométriques pour la glace ([3]). On peut, en choisissant correctement la longueur d'onde, observer des discontinuités importantes de $\varepsilon'$ ou de $\varepsilon''$ lors du changement d'état eau-glace. La température à laquelle se produit la congélation des gouttes d'une émulsion peut donc être déduite de l'examen de la courbe représentant les variations de l'impédance complexe en fonction de la température en ondes kilométriques, ou encore en utilisant les méthodes d'absorption ou de résonance dans les guides d'ondes en ondes centimétriques. Il faut noter qu'il s'agit de détecter le changement d'état, plutôt que d'effectuer une mesure absolue de $\varepsilon'$ ou $\varepsilon''$.




2° *Analyse thermique.* — Les émulsions concentrées réalisées se prêtent bien à l'analyse thermique simple ou différentielle, fournissant un contrôle des résultats obtenus par les mesures d'impédances complexes, ces dernières étant généralement plus précises et plus commodes à mettre en œuvre.

Résultats. — 1° *Eau.* — Le seuil de congélation de l'eau de — 40 ± 2°C a été retrouvé par les deux méthodes précédentes avec une excellente reproductibilité pour des gouttes de quelques microns de diamètre, les émulsions d'eau congelée présentant au réchauffement des discontinuités à 0°C. Des émulsions accidentellement ou volontairement « cassées » ont congelé à — 14°C, température observée pour des volumes de l'ordre du centimètre cube. La mesure en ondes kilométriques de l'impédance des carbures liquides humides révèle une légère discontinuité vers — 70°C. Cette température pourrait correspondre à un seuil de congélation dû à des germes de 2,76 Å de rayon présents dans l'eau surfondue (première sphère de coordination moléculaire).

2° *Solutions salines* (surfusion et sursaturation). — Nos recherches ont porté essentiellement sur KCl aqueux dispersé dans l'huile de vaseline

lanolinée. Pour des solutions de concentrations inférieures, égales ou même légèrement supérieures à la concentration eutectique la congélation se produit en tous les points d'une courbe d'hypercongélation qui se déduit pratiquement de la branche de congélation du diagramme de solubilité du sel par une translation de — 40°C, la surfusion tendant à croître légèrement avec la concentration (*figure*).

3° *Acides organiques.* — Les acides normaux monocarboxyliques, sous des volumes de quelques centimètres cubes, présentent des surfusions très reproductibles de l'ordre de 25°C pour les deux premiers termes (à 2°C près), surfusions qui semblent décroître quand les masses molaires augmentent. On observe les mêmes taux de surfusion pour ces acides à l'état d'émulsions, contrairement à ce qu'on constate pour l'eau et les solutions salines aqueuses.

4° *Mercure.* — les émulsions de mercure dans la lanoline présentent vers — 98°C une légère discontinuité de $\varepsilon'$ très reproductible sous 10 kHz. L'analyse thermique confirme la congélation du mercure surfondu à cette température et, par réchauffement, sa fusion normale à — 39°C.

CONCLUSION. — La technique des émulsions permet donc d'étudier les changements de phases liquide-solide pour de très faibles volumes de liquide aussi facilement qu'au sein de volumes importants. Elle est donc susceptible de fournir des renseignements intéressants sur les propriétés des états métastables.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) C. LAFARGUE, *Thèse de Doctoral*, Paris, 1952.

(2) *Shell Aviation News*, éd. française, 267, 1960, p. 23.

(3) Résultats cités par R. FREYMANN, *Colloques internationaux C. N. R. S.*, Paris, 1953, p. 27.

(*Collège Scientifique Universitaire, Pau.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Équation des trajectoires planes de particules paramagnétiques entraînées par un fluide dans un champ d'induction.* Note (*) de M. **Michel Aubrun**, transmise par M. Louis Néel.

Grâce au bilan des forces agissantes, on établit l'équation du mouvement de particules paramagnétiques entraînées par un fluide dans un champ d'induction, pour des cas particuliers d'intérêt pratique, dans le but de déterminer ultérieurement les trajectoires par voie analogique.

Considérons des particules paramagnétiques solides de susceptibilité $\varkappa$ et de volume $\tau$, placées dans un champ d'induction $\vec{B}$ et entraînées par un fluide. Elles sont ainsi soumises à une force magnétique dont l'expression est sensiblement :

$$\vec{F} = \frac{\varkappa}{2\mu_0}\tau\,\overrightarrow{\text{grad}}\,B^2$$

si le volume $\tau$ est suffisamment petit pour que $\overrightarrow{\text{grad}}\,B^2$ y soit uniforme.

Soient $\vec{U}'$ la vitesse du fluide dans lequel ces particules sont en suspension, $\nu$ sa viscosité cinématique et $\rho'$ sa masse volumique. Nous supposerons ce fluide incompressible et son écoulement irrotationnel. La vitesse $\vec{U}'$ dérive alors du potentiel $\varphi$ :

$$\vec{U}' = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi.$$

Soit $\vec{U}'$ la vitesse des particules que nous supposerons sphériques, de rayon $r$, de masse volumique $\rho$ et en proportions assez faibles par rapport au fluide pour ne pas en perturber l'écoulement. Nous admettrons que la vitesse relative $\vec{u} = \vec{U} - \vec{U}'$ des particules par rapport au fluide reste toujours petite.

Les forces appliquées aux particules au point où la pression est $p$ sont alors [1] :

la force d'inertie : $\rho\tau\left(d\vec{U}/dt\right)$;

la force de pression : $-\oint\!\!\oint p\,ds = -\iiint \overrightarrow{\text{grad}}\,p\,d\tau = -\tau\,\overrightarrow{\text{grad}}\,p$

en supposant $\overrightarrow{\text{grad}}\,p$ uniforme dans le volume $\tau$;

la force de viscosité : $-6\,\pi\nu\rho' r\vec{u}$;

la force de pesanteur : $\rho\tau\,\vec{g}$;

la force magnétique : $(\varkappa/2\,\mu_0)\tau\,\overrightarrow{\text{grad}}\,B^2$;

Le mouvement des particules est donc défini par

$$\rho\tau\frac{d\vec{U}}{dt} = -\tau\,\overrightarrow{\text{grad}}\,p - 6\pi\nu r\rho'\,\vec{u} + \rho\tau\vec{g} + \frac{\varkappa}{2\mu_0}\tau\,\overrightarrow{\text{grad}}\,B^2$$

ou

$$\rho \frac{d\vec{U}}{dt} + \overrightarrow{\text{grad}}\, p + \frac{9\nu}{2r^2}\rho' \vec{u} - \rho \vec{g} - \frac{\varkappa}{2\mu_0}\overrightarrow{\text{grad}}\, B^2 = 0.$$

Le mouvement du fluide incompressible est de son côté donné par l'équation d'Euler :

$$\rho' \frac{d\vec{U}'}{dt} + \overrightarrow{\text{grad}}\, p - \rho' \vec{g} = 0.$$

En éliminant de ces deux équations le terme $\overrightarrow{\text{grad}}\, p$, on en déduit pour l'équation du mouvement de la particule

(1) $$\rho \frac{d\vec{U}}{dt} - \rho \frac{d\vec{U}'}{dt} - \vec{g}(\rho - \rho') + \frac{9\nu}{2r^2}\rho'\left(\vec{U} - \vec{U}'\right) + \frac{\varkappa}{2\mu_0}\overrightarrow{\text{grad}}\, B^2 = 0.$$

Si l'on se limite à la projection du mouvement sur un plan horizontal, le terme relatif à la pesanteur disparaît. Si l'on suppose, en outre, que les accélérations restent faibles et que le fluide est un liquide, les termes

$$\rho \frac{d\vec{U}}{dt} \quad \text{et} \quad \rho' \frac{d\vec{U}'}{dt}$$

sont du même ordre de grandeur.

L'équation du mouvement se réduit alors à

(2) $$\frac{9\nu}{2r^2}\rho' \vec{U} = \frac{9\nu}{2r^2}\rho' \vec{U}' - \frac{\varkappa}{2\mu_0}\overrightarrow{\text{grad}}\, B^2.$$

Mais comme $\vec{U}' = -\overrightarrow{\text{grad}}\, \varphi$, on en déduit que la vitesse $\vec{U}$ des particules dérive du potentiel $\varphi + \lambda B^2$ :

(3) $$\vec{U} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,(\varphi + \lambda B^2), \qquad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\varkappa}{\mu_0}\frac{r^2}{9\rho\nu'}.$$

Ce résultat permet de déterminer les trajectoires de particules par le tracé des courbes $\varphi + \lambda B^2 = \text{Cte}$. La résolution analogique de ce problème est possible comme on le montrera dans une publication ultérieure.

Si l'on considère au contraire le cas particulier de la chute libre des particules dans un gaz au repos, pour lequel l'équation (1) reste valable avec $\vec{U}' = d\vec{U}'/dt = 0$ et $\rho' \ll \rho$, on obtient

$$\rho \frac{d\vec{U}}{dt} + \frac{9\nu}{2r^2}\rho' \vec{U} = \rho g + \frac{\varkappa}{2\mu_0}\overrightarrow{\text{grad}}\, B^2.$$

La détermination des isogradientes $\overrightarrow{\text{grad}}\, B^2 = \text{Cte}$ donne alors en chacun de leur point :

$$\rho \frac{d\vec{U}}{dt} + \frac{9\nu}{2r^2}\rho' \vec{U} = \text{Cte}.$$

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) E. Brun, R. Caron et M. Vasseur, *G. R. A.*, Rapport technique n° 15.

(*Laboratoire d'Analogie de l'École Nationale Supérieure d'Électricité* et *Laboratoire de Mécanique de la Faculté des Sciences de Nancy*.)

ÉLECTRICITÉ. — *Représentation analogique d'une distribution cylindrique de courant en régime sinusoïdal.* Note (*) de MM. **Edmond Gudefin** et et **René Husson**, transmise par M. Louis Néel.

Établissement d'une correspondance formelle entre la distribution de la fonction flux associée à un système de courants cylindriques et la distribution du potentiel sur une armature d'un condensateur plan.

La distribution du courant de densité $\vec{i}$ dans un conducteur homogène de résistivité $\rho$, de perméabilité $\mu$, est donnée en régime sinusoïdal permanent de pulsation $\omega$ par

$$(1) \qquad \Delta\vec{i} - j\frac{\omega\mu}{\rho}\vec{i} = 0, \qquad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1},$$

et où $\sqrt{2\rho/\omega\mu}$ est la profondeur de pénétration.

Cette relation ne permet la détermination de $\vec{i}$ et de l'impédance globale du conducteur que pour des conditions très simples aux limites.

Dans le cas fréquent où $\vec{i}$ est partout parallèle à une direction $Oz$, sa distribution étant indépendante de $z$, $i = i(x, y)$, il est intéressant d'introduire une autre grandeur de signification simple, qu'il est possible d'étudier analogiquement avec des conditions quelconques aux limites, et dont on peut déduire l'impédance du conducteur initial.

Le potentiel-vecteur $\vec{A}$ associé à la distribution du courant $\vec{i}$ satisfait à $\Delta\vec{A} + \mu\vec{i} = 0$ qui se réduit dans notre cas particulier à sa projection sur $Oz$,

$$(2) \qquad \Delta\varphi(x, y) + \mu i(x, y) = 0, \qquad \text{avec} \quad \vec{A} = \varphi(x, y)\,\vec{n} \quad \text{et} \quad \vec{i} = i(x, y)\,\vec{n},$$

$\vec{n}$ étant le vecteur unitaire de la direction $Oz$.

La fonction $\varphi(x, y)$ représente le flux linéique de l'induction $\vec{B}$ associée au courant $\vec{i}$, et les lignes $\varphi = \text{Cte}$ sont les lignes d'induction ([1]).

Le champ électromoteur en chaque point est

$$-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} = -\frac{\partial\varphi}{\partial t}\cdot\vec{n},$$

de telle sorte que si $e\vec{n}$ est le champ appliqué, $e$ étant la différence de potentiel linéique, on a pour l'expression de la loi d'Ohm dans le conducteur :

$$(3) \qquad \rho i = e - \frac{\partial\varphi}{\partial t}$$

ou

$$(3') \qquad \rho\bar{i} = \bar{e} - j\omega\bar{\varphi} \quad \text{en régime sinusoïdal.}$$

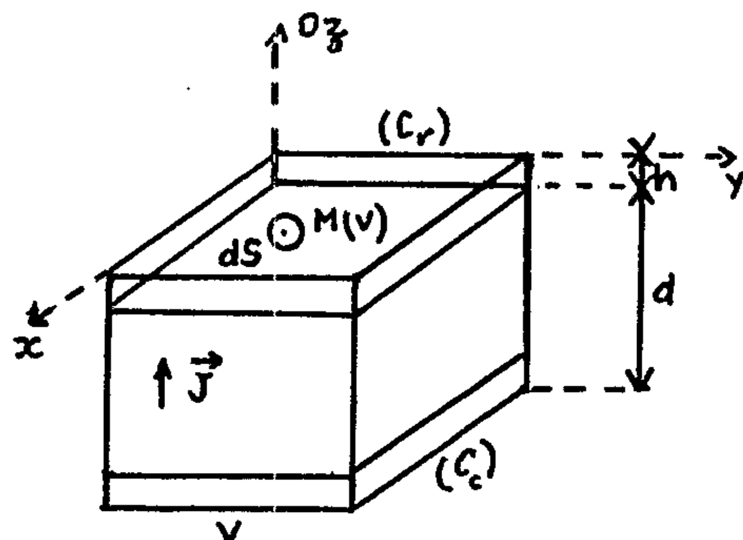
Compte tenu de (2), cette relation donne

$$\Delta\varphi - \frac{\mu}{\rho}\frac{\partial\varphi}{\partial t} + \frac{\mu}{\rho}e = 0, \tag{4}$$

donc

$$\Delta\bar{\varphi} - j\omega\frac{\mu}{\rho}\bar{\varphi} + \frac{\mu}{\rho}\bar{e} = 0. \tag{4'}$$

Cette équation de diffusion avec deuxième membre peut être résolue analogiquement grâce à un réseau résistances-capacités à injection de courant aux nœuds, mais il est possible aussi d'opérer avec un système à constantes réparties utilisé pour la simulation d'une répartition exclusivement poissonnienne [2].




Considérons dans ce sens un condensateur plan constitué par une lame (D), de diélectrique parallèle au plan O$x$, O$y$, d'épaisseur $d$, de permittivité $\varepsilon$, sur les deux faces de laquelle sont déposées d'une part, une couche métallique homogène ($C_c$) infiniment conductrice, donc équipotentielle, et d'autre part, une couche homogène résistante ($C_r$) d'épaisseur $h$ très petite devant $d$, de résistivité $\rho'$.

Considérons un parallélépipède élémentaire du système précédent, de hauteur parallèle à O$z$, de base $d$S, où au point M dans la couche ($C_r$) le potentiel est $v$.

Soit V le potentiel de la couche ($C_c$).

Si dans le plan $x$O$y$, grad $v$ reste petit vis-à-vis de $(V - v)/h$, le courant de déplacement dans le diélectrique est parallèle à O$z$, et de module

$$J = \frac{\varepsilon}{d}\frac{\partial V}{\partial t} - \frac{\varepsilon}{d}\frac{\partial v}{\partial t} \tag{5}$$

soit, en régime sinusoïdal, de pulsation $\Omega$,

$$\bar{J} = j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\bar{V} - j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\bar{v}. \tag{5'}$$

Le courant de conduction de densité $-\overrightarrow{\text{grad}\, v}/\rho'$ dans la couche ($C_r$) est perpendiculaire à O$z$ si la couche est assez mince, $\bar{v} = \bar{v}(x, y)$ n'étant plus dans ces conditions que fonction de $x$ et $y$ exclusivement.

La loi de conservation de la charge donne alors pour le volume $hd$S de $(C_r)$ qui s'appuie sur la surface de contact $d$S avec le diélectrique,

$$\operatorname{div}\left(-\frac{\overrightarrow{\operatorname{grad} v(x, y)}}{\rho'}\right) h\, dS = J\, dS$$

ou

$$\Delta v(x, y) + \frac{\rho'}{h} J = 0. \tag{6}$$

Compte tenu de la valeur (5) de J, cette relation s'écrit

$$\Delta v - \frac{\varepsilon}{d}\frac{\rho'}{h}\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{d}\frac{\rho'}{h}\frac{\partial V}{\partial t} = 0 \tag{7}$$

ou

$$\Delta v - j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\frac{\rho'}{h}\bar{v} + j\Omega\frac{\varepsilon}{d}\frac{\rho'}{h}\bar{V} = 0. \tag{7'}$$

La comparaison des relations (4) et (7) montre alors qu'à la fonction $\varphi$ dans le conducteur correspond le potentiel $v$ dans le système précédent.

La correspondance est complète avec les mêmes dimensions pour le modèle objet et son image analogue, à condition d'associer, comme l'imposent alors les couples de relations (2)-(6) d'une part, et (3')-(5') de l'autre,

$$\mu\bar{i} \text{ à } \frac{\rho'}{h}\bar{J}, \qquad \frac{\rho\bar{i}}{\omega} \text{ à } \frac{d\bar{J}}{\Omega\varepsilon}, \qquad \text{ainsi que } \frac{\bar{e}}{j\omega} \text{ à } \bar{V}, \tag{8}$$

ce qui nécessite

$$\omega\frac{\mu}{\rho} = \Omega\frac{\rho'}{h}\frac{\varepsilon}{d}. \tag{9}$$

Dans le système M. K. S. A., pour les conducteurs usuels, $\mu/\rho$ est d'environ 100; comme $\varepsilon$ est de l'ordre de $10^{-10}$, la condition (9) exige alors que $d$, donc $h$, soient très petits, par exemple 0,1 et $10^{-3}$ mm respectivement, sous peine d'avoir $\Omega/\omega$, donc aussi J et grad $v$ trop grands. Il faut ainsi pour $\rho'$ des valeurs de l'ordre des $\Omega$.m. Cette condition est réalisable en prenant pour la couche $(C_r)$ du système analogique du germanium par exemple.

Pour représenter un milieu très perméable, la couche $(C_r)$, conformément à (8), a une résistivité très grande, et disparaît pour $\mu$ infini.

Les répartitions en $\varphi$ et en $v$ se déduisent alors rigoureusement l'une de l'autre si leurs conditions aux limites se correspondent.

Lorsqu'une ligne $\varphi = \text{Cte} = \varphi_0$, fermée, est connue, il suffit d'imposer le potentiel correspondant $v_0$ sur cette ligne reproduite par un fil conducteur disposé sur la couche $C_r$.

Lorsque seul un tronçon de ligne $\varphi = \text{Cte}$ est connu, mais quand le système est limité sur le reste d'un contour fermé, par du fer très perméable,

le bord de la couche analogique coïncide avec le fer, tandis que le tronçon $\varphi = \varphi_0$ est reproduit par un fil conducteur au potentiel $\nu_0$.

Ce dernier cas est en particulier celui du conducteur dans une encoche de machine électrique, pour laquelle le bord supérieur de l'encoche correspond à $\varphi =$ Cte si l'entrefer qui le limite est très étroit, tandis qu'à la surface du fer, $\mu$ est très grand. Un tel conducteur et son voisinage sont ainsi reproduits analogiquement par une couche conductrice ($C_c$) identique à sa section droite (où l'on applique $j\omega\overline{V}$ analogue à $\overline{e}$), tandis que la couche ($C_r$) a la forme de la section droite de l'encoche, le potentiel $\nu$ étant imposé au bord supérieur.

L'impédance globale du conducteur objet se déduit alors de l'impédance du système image comme on le montrera dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) E. GUDEFIN, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 1958.

(2) E. O. GILBERT et E. G. GILBERT, *Trans. A. I. E. E.*, 72, 1953, p. 345-351.

*(Laboratoire d'Analogie*
*de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique*
*de la Faculté des Sciences de Nancy.)*

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'existence d'un phénomène de cohération dans des milieux diélectriques poreux imprégnés d'un liquide conducteur* (1). Note (*) de MM. **Robert Gabillard**, **Georges Salmer** et **François Bliot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'effet de cohération consiste en l'augmentation de la conductibilité électrique d'un milieu consécutif à l'application d'un champ électrique. Cette augmentation subsiste après la suppression du champ électrique. Le retour de la conductibilité à sa valeur initiale se produit soit très lentement si l'on abandonne le milieu à lui-même, soit brusquement à la suite d'un choc mécanique. Cette propriété, non encore signalée, des milieux poreux est analogue à celle que présentent les limailles métalliques, découverte par Branly en 1890 (2).

L'un de nous (3) a montré que le fonctionnement du tube à limaille de Branly pouvait s'expliquer par des déplacements microscopiques des grains métalliques sous l'effet du champ électrique. Il suffit d'un rapprochement d'une centaine d'angströms pour que les forces de cohésion moléculaire deviennent importantes et associent fortement les grains entre eux, en provoquant une diminution importante de la résistance électrique de la masse de limaille.

On pouvait penser que le même phénomène devait également exister lorsque la conductibilité provient d'un liquide conducteur imprégnant un diélectrique poreux.

Si l'on établit un champ électrique dans du sable humide par exemple la pression électrostatique doit déformer les films liquides entourant chaque grain. Lorsque cette déformation a rapproché suffisamment les surfaces de deux films adjacents l'attraction moléculaire peut provoquer leur soudure et il se forme un pont conducteur entre les deux grains voisins. Macroscopiquement cette formation de ponts conducteurs doit provoquer une diminution de la résistivité électrique de la substance.

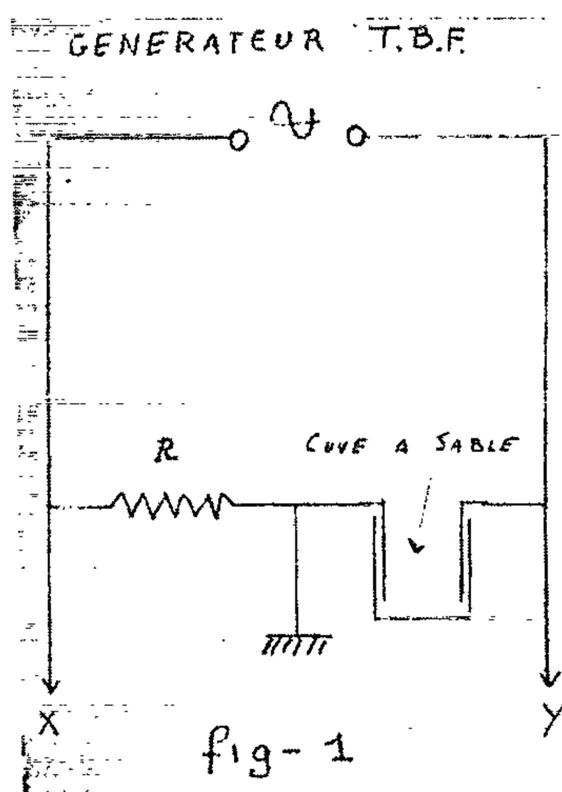


fig-1

Partant de cette idée nous avons réussi à mettre en évidence dans du sable humide un phénomène de cohération absolument semblable à celui qu'on observe dans de la limaille métallique.

Nous avons utilisé du sable tamisé dans des tamis calibrés de 160 à 200 μ, de 315 à 400 μ et de 630 à 800 μ. La quantité d'eau nécessaire pour produire une saturation déterminée était incorporée au sable qui était ensuite piloné dans un mortier afin d'obtenir un mélange d'humidité homogène. Le sable humide était versé dans une cuve de 5 × 2,5 × 3 cm, dont les deux faces séparées de 3 cm étaient revêtues de plaques de cuivre doré.

La résistance électrique du sable était mesurée au moyen du dispositif représenté sur la figure 1. Un oscillateur basse fréquence alimente en série la cuve et une résistance de faible valeur. On dispose ainsi d'une tension

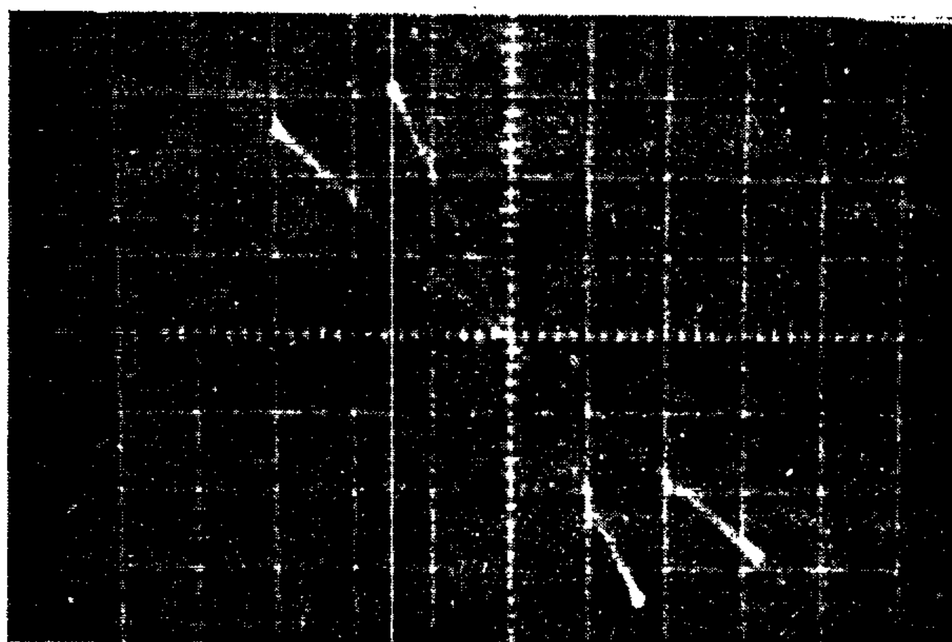


Fig. 2.

proportionnelle au courant qui traverse la cellule qu'on envoie sur la voie X d'un oscilloscope dont la voie Y est alimentée par la tension qui existe aux bornes de la cellule. On obtient sur l'écran une droite inclinée, ce qui montre que la cuve se comporte à la fréquence de mesure (80 Hz), comme une résistance pure et linéaire.

On excite le sable en appliquant entre les plaques de la cuve une tension électrique ayant la forme d'un train d'oscillations amorties de 4 kV d'amplitude.

Tout de suite après cette excitation, l'oscilloscope montre que la caractéristique $V = f(I)$ de la cuve a la forme d'une droite, plus inclinée sur l'axe des X que la première (*fig.* 2). La résistance interne de la cuve est toujours pure et linéaire mais sa valeur a diminué. Si l'on abandonne la cuve à elle-même après une excitation on constate que sa résistance interne croît très lentement suivant une loi d'abord exponentielle, puis linéaire en se rapprochant de sa valeur initiale $R_0$ ([4]). Mais si l'on donne un léger choc à la cuve, la résistance redevient brusquement égale à $R_0$.

Nous avons défini un indice de cohération $\eta$ par la formule

$$\eta = \frac{R_0 - R_c}{R_0},$$

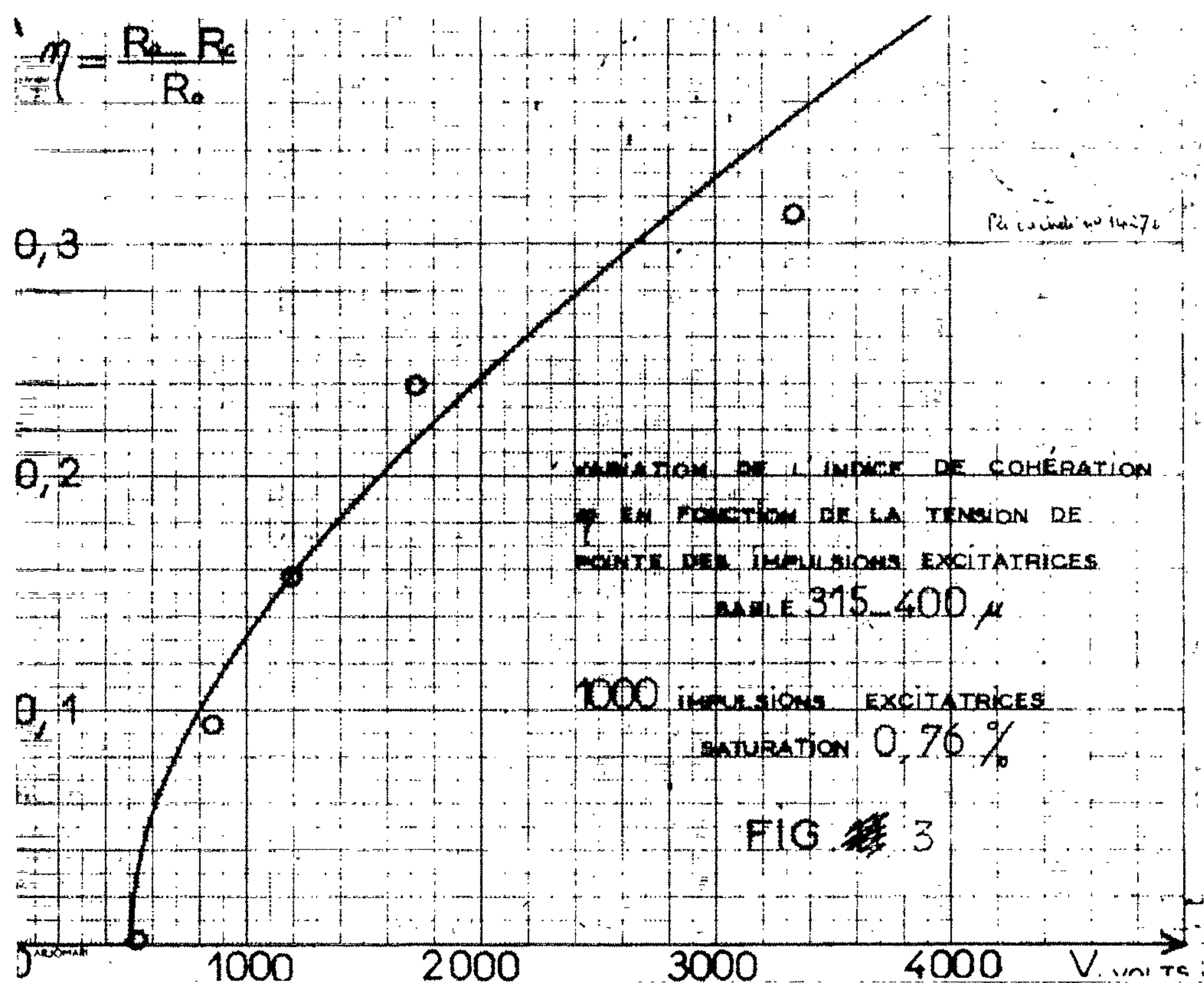
$R_0$, valeur initiale de la résistance interne de la cuve;
$R_c$, valeur après l'excitation de la résistance interne de la cuve.

Nous avons vérifié que :

1° $\eta$ ne dépend pas du nombre des impulsions d'excitation (c'est-à-dire de la quantité d'électricité ayant traversé la cuve);

2° $\eta$ dépend de la tension crête des impulsions d'excitation suivant une loi qui suggère bien une origine électrostatique du phénomène (*fig.* 3);

3° $\eta$ dépend de la saturation en eau du sable.

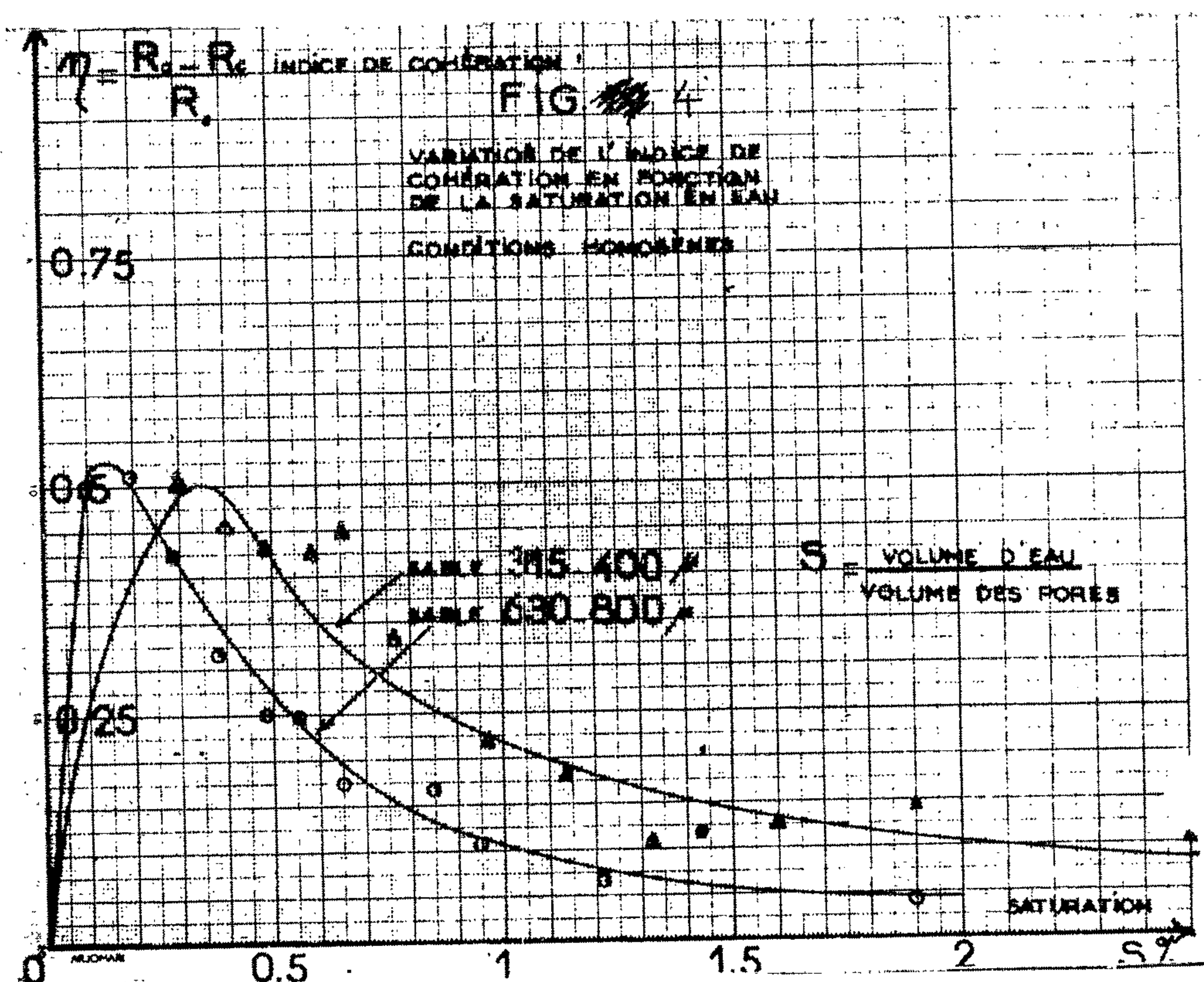



Les courbes représentant $\eta$ en fonction de la saturation $s$ pour deux calibres de sable sont représentées sur la figure 4. Le phénomène ne s'observe pas dans le sable sec et l'on ne l'observe plus pour des saturations supérieures à 5 %. Il passe par un maximum pour une valeur de la saturation qui dépend du diamètre moyen des grains de sable.

Au cours de ces mesures, nous avons pris des précautions pour que les effets de couche double et de polarisation interfaciale ne créent pas de perturbations.

Nous avons ainsi mis en évidence un phénomène, non encore signalé à notre connaissance, et intéressant les milieux poreux qui constituent le sol.

Ce phénomène est probablement assez général. Nous ne l'avons actuellement étudié systématiquement que dans du sable humide, mais nous l'avons aussi observé dans de la poudre de gypse et dans des billes de verre. Il doit aussi exister dans des milieux consolidés comme du grès ou du gypse saccharoïde par exemple.



Il n'est pas exclu que l'étude de ce phénomène de cohération puisse donner lieu en géophysique à des applications importantes.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille dans le cadre d'études exécutées pour l'Institut Français du Pétrole.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 14.276, déposé le 19 février 1962, ouvert à la demande de l'un des auteurs (M. Gabillard), le 25 février 1963.

(2) Branly, *Comptes rendus*, 111, 1890, p. 785.

(3) R. Gabillard et L. Raczy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2845.

(4) Après 30 mn la valeur $R_0$ n'est pas encore exactement retrouvée. Il s'agit certainement du phénomène d'hystérésis bien connu dû à l'élimination progressive des ions (produits en surnombre par l'excitation). Mais il s'y ajoute probablement aussi un effet dû à la rupture spontanée de certains ponts liquides trop faibles.

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Influence de la masse du perturbateur sur le déplacement et l'élargissement de la raie 2 537 Å du mercure.* Note (*) de M. **Raoul Granier**, Mme **Janine Granier** et M. **Édouard De Croutte**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mise en évidence de l'influence prépondérante — en théorie des chocs — du terme répulsif quantique du potentiel d'interaction sur l'effet de masse observé. Cet effet disparaît aux densités élevées, ce qui est conforme aux prévisions de la théorie statistique.

Dans une Note précédente [1], nous avions signalé le comportement différent du deutérium et de l'hydrogène utilisés comme perturbateurs de la raie de résonance 2 537 Å du mercure et nous proposions une explication quantique du phénomène.

Nous avons repris ces mesures afin d'analyser quantitativement les résultats prévus théoriquement par Schuller [2] dans le cas de potentiels à court rayon d'action. Malgré la dispersion modeste de notre spectrographe : 8 Å/mm, nous pensons atteindre une précision de $\pm$ 0,03 Å, grâce aux soins particuliers pris — pour les points à faible densité — lors de l'enregistrement au microdensitomètre que nous exécutons sur un agrandissement du cliché.

Les figures 1 et 1 *bis* représentent les déplacements en $cm^{-1}$ de la raie 2 537 Å du mercure, étudiée en absorption, en fonction des densités d'hydrogène ou de deutérium exprimées en amagats (Amg). Dans la région où ces déplacements sont linéaires, c'est-à-dire où s'applique la théorie des chocs binaires, on trouve les valeurs :

$$D_{\text{expérimental}}(H_2) = -0,05\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg} \quad (\pm 0,01\ \text{cm}^{-1}),$$
$$D_{\text{expérimental}}(D_2) = 0,12\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}.$$

Fuchtbauer [3] donne la valeur

$$D_{\text{exp}}(H_2) = -0,07\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}.$$

Nous référant au travail de Schuller [2], nous écrivons que le déplacement observé est la somme de deux termes :

— l'un lié au potentiel attractif est de la forme

$$D_{\text{attr}} = -\alpha b^{\frac{2}{5}} m^{-\frac{3}{10}} n,$$

où $b$ est défini par la relation $V = -hb/r^6$, qui représente la variation du potentiel d'interaction de London entre l'état de base et l'état excité; $n$ étant la densité numérique des molécules perturbatrices, $m$ la masse réduite, et $\alpha$ une constante dans nos conditions expérimentales;

— l'autre lié au potentiel répulsif, prend, dans le cadre de la théorie quantique, la forme

$$D_{rep} = +\beta mn\left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)\exp\left[-\mu m^3\left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)^2\right],$$

où $\gamma$ et L sont les paramètres du potentiel répulsif adopté, $\beta$ et $\mu$ des constantes dans nos conditions expérimentales.

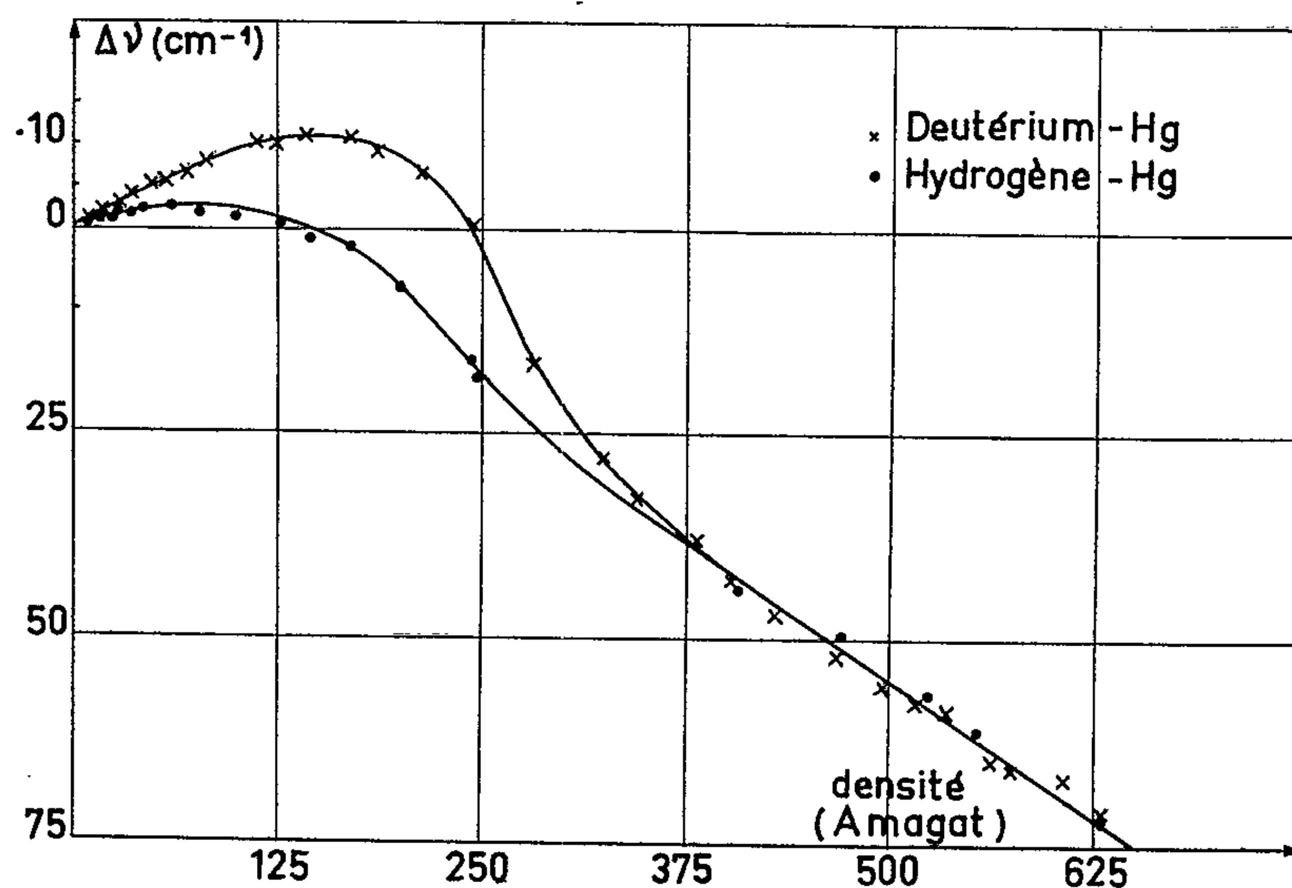



Fig. 1.

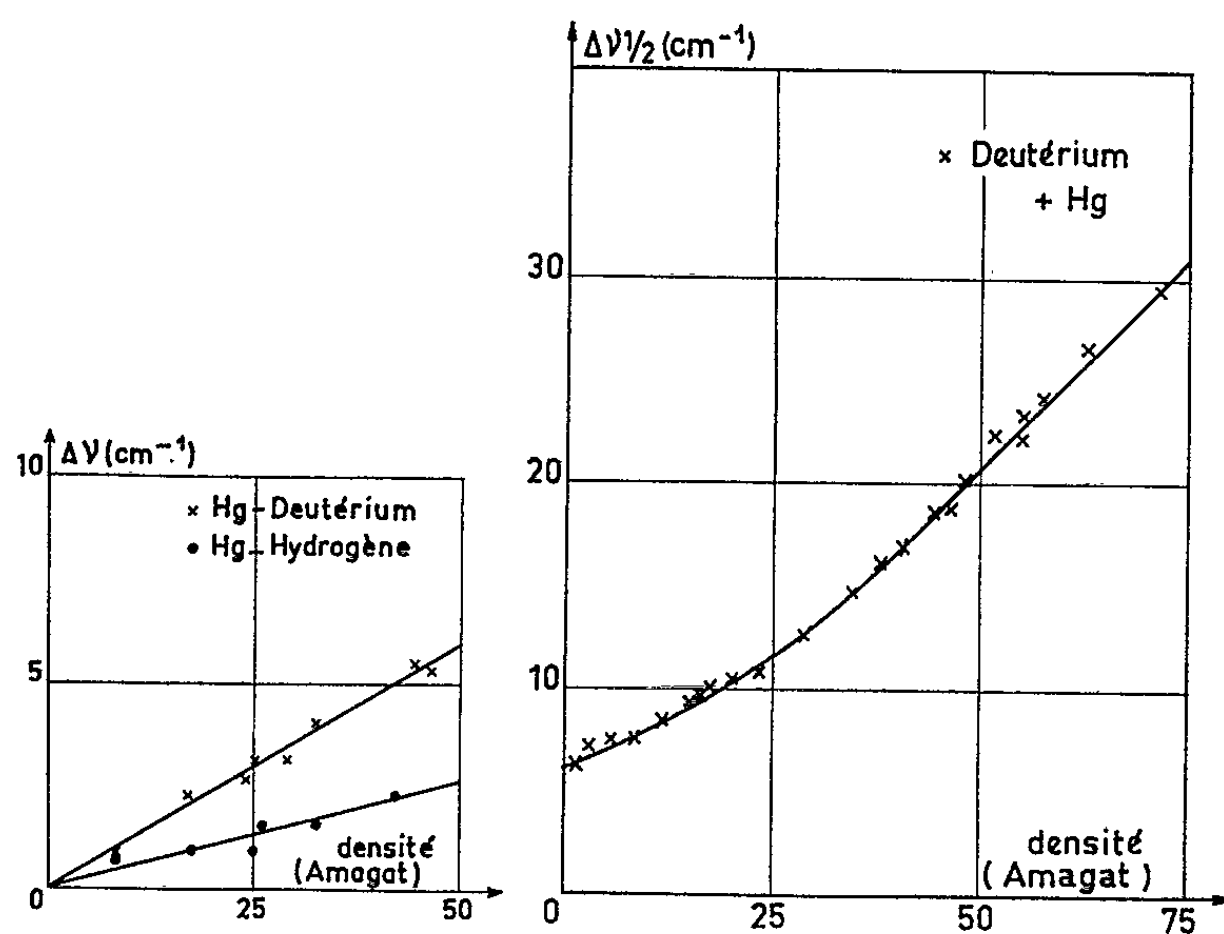



Fig. 1 *bis*. Fig. 2.

Étant donné la valeur élevée du déplacement rouge observé pour le deutérium, nous pouvons supposer que le terme répulsif est négligeable — ce que nous justifierons par la suite — il est alors possible de déduire du rapport des masses le terme attractif relatif à l'hydrogène :

$$D_{attr}(H_2) = -0,14 \text{ cm}^{-1}/\text{Amg}.$$

Nous reportant alors à la relation

$$D_{exp}(H_2) = D_{attr}(H_2) + \beta mn\left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)\exp\left[-\mu m^3\left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)^2\right].$$

Nous en déduisons $\gamma L^2/\hbar^2 = 2{,}38.10^{40}$. Nous pouvons maintenant vérifier que, avec les valeurs adoptées pour les paramètres du potentiel, le terme répulsif du deutérium est bien négligeable, nous trouvons en effet :

$$D_{rep}(D_2) = +0{,}005\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}.$$

Ce qui est très petit devant $D_{exp}(D_2) = -0{,}12\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$ et justifie notre hypothèse.

Si, par contre, nous reprenons les mêmes calculs à l'aide de l'expression classique attachée au même potentiel répulsif :

$$D_{rep} = \beta' n\gamma(1 + \mu'\sqrt{m})\exp(-\mu'\gamma\sqrt{m}),$$

nous trouvons pour le deutérium la valeur $D_{rep}(D_2) = +0{,}13\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$ qui, étant donné le déplacement expérimental, $-0{,}12\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$, conduirait à une valeur anormalement élevée de $D_{attr}(D_2)$, soit $-0{,}25\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$. Ceci montre que les expressions quantiques doivent être utilisées pour rendre compte de la position relative des courbes. On en déduit que le rayon d'action du potentiel répulsif est inférieur à la longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement de la particule perturbatrice.

La courbe de la figure 1 montre, qu'aux densités élevées, l'effet de masse n'apparaît plus, et que le déplacement, qui s'oriente vers les grandes fréquences, est une fonction linéaire de la densité dont la valeur

$$D = +0{,}13\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$$

reste la même pour l'hydrogène et le deutérium. Nos résultats pour l'hydrogène sont en accord avec ceux de J. Robin [1]. Il est évident que, dans ce domaine de densité, les chocs sont multiples et que, selon Margenau [5], une théorie statistique doit être appliquée. Mais il y a lieu d'introduire un potentiel répulsif, en plus du potentiel attractif de Lennard-Jones, comme l'avait fait Bergeon [6], car, on sait qu'avec le potentiel en $-1/r^6$ le déplacement doit être une fonction quadratique de la densité. L'aspect cinétique, auquel est manifestement lié l'effet de masse, n'apparaît plus dans les théories statistiques. Il en résulte qu'il n'y aura pas d'effet de masse, ce que nous constatons expérimentalement.

Nous savons qu'un résultat important de la théorie des chocs de Lindholm [7] assigne au rapport E/D de la demi-largeur au déplacement la valeur 2,7, quels que soient les atomes en présence. Nous avons nous-mêmes [8] récemment discuté cette question à propos de l'interaction rubidium-argon, en nous appuyant sur les résultats théoriques donnés par Schuller [2]. Mais nous devons remarquer que les théories proposées jusqu'ici ne tiennent compte que du terme attractif du potentiel d'inter-

action. Nous discuterons donc nos résultats concernant le deutérium, pour lequel le terme attractif du potentiel d'interaction intervient pratiquement seul. La figure 2 donne la demi-largeur en fonction de la densité. Nous plaçant dans le cadre de la théorie des chocs binaires, nous considérons le domaine des faibles pressions, où l'élargissement est une fonction linéaire de la densité, de valeur

$$E = 0,20\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{E}{D} = \frac{0,20}{0,12} = 1,6.$$

Cette valeur apparaît très éloignée du rapport de Lindholm ([7]) : 2,76. Mais Schuller ([2]), tenant compte du diamètre fini des atomes, trouve que le rapport E/D n'est plus une constante indépendante du couple d'atomes étudiés, mais une fonction du rapport $\sigma/\rho_0$. En adoptant pour le rayon réel du deutérium la valeur 1,47 Å et pour celui du mercure 2,14 Å, nous trouvons $\sigma = 3,61$ Å. Suivant alors une méthode déjà utilisée ([8]), nous déterminons le rayon optique $\rho_0$ à l'aide de la valeur expérimentale : $E = 0,20\ \text{cm}^{-1}/\text{Amg}$, soit $\rho_0 = 4,5$ Å et $\sigma/\rho_0 = 0,8$. Puis, nous calculons la valeur théorique E/D pour laquelle nous trouvons 1,3, nombre en accord raisonnable avec la valeur expérimentale, ce qui justifie l'introduction du diamètre fini des atomes lorsque $\sigma/\rho_0$ excède 0,6. On peut déduire de la valeur du rayon optique $\rho_0$, celle de la constante $b$ car

$$\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\frac{b}{\bar{v}}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad \text{d'où} \qquad b = 0,32.10^{-32}\ \text{cm}^6.\text{s}^{-1}.$$

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) R. Granier, F. Schuller et B. Vodar, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3216.
([2]) F. Schuller, *Thèse* (*J. Recherches C. N. R. S.*, sous presse).
([3]) C. Fuchtbauer, G. Joos et O. Dinkelacker, *Ann. Phys.*, 71, 1923, p. 204.
([4]) J. Robin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1491.
([5]) H. Margenau, *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 755.
([6]) R. Bergeon, *J. Recherches C. N. R. S.*, no 44, 1958, p. 171.
([7]) E. Lindholm, *Thèse*, Uppsala, 1942.
([8]) R. Granier, Mme J. Granier et E. De Croutte, *J. Phys. Rad.*, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S.,*
*Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption d'acides dicarboxyliques dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli** et Mlle **Andreina Alemagna**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mesure du spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain, au-delà de 25 μ, de neuf acides dicarboxyliques à l'état solide. Les spectres montrent, dans tous les cas, des bandes larges de basse fréquence, qu'on peut attribuer à des oscillations caractéristiques des ponts d'hydrogène.

A. Au cours de nos recherches sur les manifestations de basse fréquence des ponts d'hydrogène ([1]), nous avons été amenés à entreprendre l'étude du spectre d'absorption, dans l'infrarouge lointain, d'une série d'acides dicarboxyliques, à l'état cristallin.

Les composés étudiés étaient d'origine commerciale : ils ont été soigneusement purifiés avant utilisation. Pour la préparation des échantillons, nous avons employé la méthode des pastilles, en utilisant comme produit dispersant une poudre de polythène très fine ([2]).

La région entre 400 et 200 $cm^{-1}$ a été étudiée à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer modèle 12 *c*, équipé d'un prisme de Cs I. Un spectromètre à réseau, réalisé par l'un de nous ([3]), nous a permis d'étendre les mesures dans la région des grandes longueurs d'onde, jusqu'à environ 70 $cm^{-1}$. Les fréquences sont données dans la suite avec une précision de $\pm$ 2 $cm^{-1}$.

B. Tous les acides étudiés montrent dans notre région des bandes qui ne peuvent certainement pas être toutes attribuées à des vibrations fondamentales des molécules isolées. Les fréquences sont, d'autre part, en général trop élevées pour qu'on puisse les relier à des oscillations de translation ou de rotation des molécules dans le cristal.

Nos études récentes ([4]) nous ont permis de conclure que certaines absorptions dans cette région d'acides monocarboxyliques liquides et en solution sont dues à des vibrations externes, qui peuvent être considérées comme des vibrations « de valence » du pont d'hydrogène $\nu$ (O...O). On doit donc s'attendre, même dans les acides dicarboxyliques à l'état cristallin, où des ponts d'hydrogène sont sans doute présents, à l'apparition, dans le spectre de basse fréquence, de bandes possédant la même origine.

*Acide oxalique dihydraté.* — Le spectre, entre 400 et 70 $cm^{-1}$, est représenté dans la figure 1.

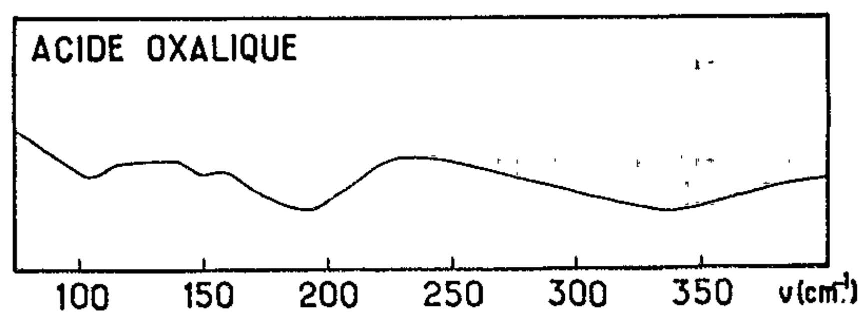
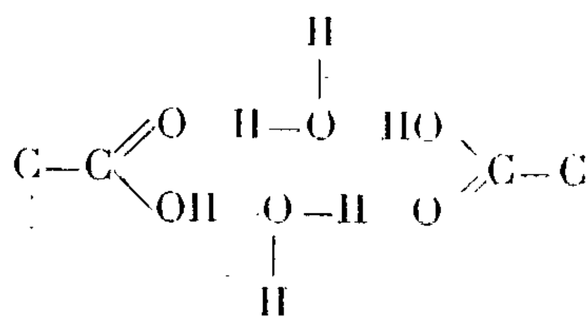



Fig. 1.

On remarque trois maximums d'absorption principaux à 335, 190 et 105 cm⁻¹. La bande de plus haute fréquence correspond sans doute à la vibration $\nu_{12}$ de type $b_u$, pour laquelle M. Murata et K. Kawai ([5]) ont calculé une valeur de 321 cm⁻¹.

L'acide oxalique dihydraté possède une structure cyclique ([6]), avec les deux molécules d'eau placées asymétriquement entre les deux groupements carboxyliques.




La distance, entre l'oxygène de l'OH acide et celui de l'eau est 2,49 Å, et celle, entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène carboxylique, 2,88 Å.

Il existe donc deux différents types de ponts d'hydrogène, auxquels il est raisonnable d'attribuer les deux absorptions à 190 et 105 cm⁻¹. La bande faible à 150 cm⁻¹ peut être, soit une combinaison, soit une autre vibration du cycle formé par les ponts d'hydrogène.

*Autres acides aliphatiques saturés.* — Les fréquences des bandes mesurées entre 400 et 125 cm⁻¹ dans les acides malonique, succinique, glutarique, et adipique, sont rassemblées dans le tableau I, avec une indication approximative de l'intensité (F, forte; m, moyenne; f, faible).

TABLEAU I.

| Acide. | Maximums d'absorption (cm⁻¹). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Malonique | 162 f | 180 F | 220 F | – | – |
| Succinique | 147 m | 220 F | – | | – |
| Glutarique | 170 m | 190 m | 222 m | 305 m | – |
| Adipique | 141 f | 158 F | 220 f | 300 f | 374 F |

Tous ces acides se trouvent à l'état cristallin sous forme de chaînes de dimères cycliques ([6]), et les plus basses fréquences sont certainement caractéristiques des ponts d'hydrogène.

*Acides maléique et fumarique.* — La figure 2 représente les spectres, entre 400 et 70 cm⁻¹, des deux isomères cis et trans de formule HOOC—CH=CH—COOH.

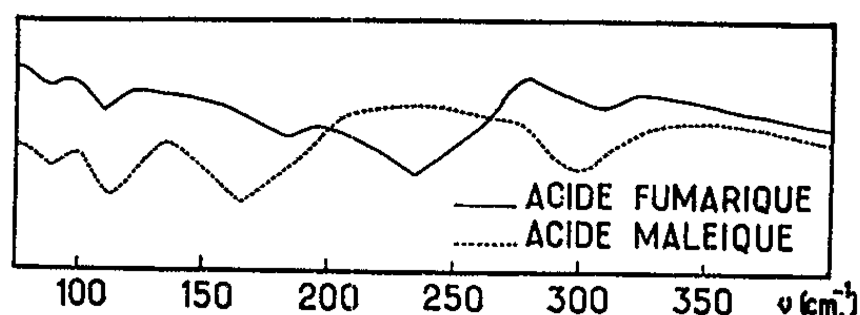



Fig. 2.

L'isomère cis (maléique) peut avoir des liaisons intramoléculaires (6) en plus des liaisons en chaînes, qui sont seules possibles dans l'isomère trans (fumarique). Les deux spectres sont en effet très différents, ce qui confirme la sensibilité de l'absorption infrarouge de basse fréquence aux moindres changements de la structure moléculaire.

La bande intense et large vers 235 $cm^{-1}$ de l'acide fumarique et les deux absorptions à 165 et 113 $cm^{-1}$ de l'acide maléique peuvent raisonnablement être attribuées aux vibrations $\nu$ (O...O).

*Acide tartrique.* — Nous avons mis en évidence entre 400 et 125 $cm^{-1}$ les maximums suivants : 136 F, 149 F, 168 f, 195 f, 258 f, 286 f.

Le spectre est donc très compliqué, en accord avec la complexité de la structure de cet acide. La structure cristalline étant déjà connue (7), il est d'autre part probable qu'on pourra arriver à une interprétation du spectre observé, quand les spectres des solutions permettront de distinguer au moins les vibrations internes et externes.

*Acide phtalique.* — L'acide phtalique étant un dérivé disubstitué du benzène, on doit s'attendre à des vibrations internes de basse fréquence correspondant aux déformations dans le plan et hors du plan des substituants, ou du noyau. Les bandes intenses, que nous avons trouvées dans nos spectres (420 F, 287 F, 208 F), ont probablement cette origine. Nous avons mesuré, en plus, deux bandes à 175 et 130 $cm^{-1}$ dont les caractéristiques ne s'accordent pas avec une attribution à la vibration $\nu$ (O...O), qui se manifeste toujours comme une bande intense et très large. La fréquence de la vibration $\nu$ (O...O) est donc à rechercher en dessous de 125 $cm^{-1}$, comme dans l'acide benzoïque [112-114 $cm^{-1}$ (8)].

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) V. LORENZELLI, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2747.

(2) P. DELORME et V. LORENZELLI, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 589.

(3) V. LORENZELLI, *Rev. Opt.* (sous presse).

(4) V. LORENZELLI, *Spectr. Acta* (sous presse).

(5) H. MURATA et K. KAWAI, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 589.

(6) G. C. PIMENTEL et A. L. MC LELLAN, *The Hydrogen Bond*, Freeman and Comp., San Francisco, 1960, p. 268.

(7) F. STERN et C. A. BEEVERS, *Acta Crist.*, 3, 1950, p. 341.

(8) W. MAIER et O. SCHIFFERDECKER, *Spectr. Acta*, 18, 1962, p. 709.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction des rayons X de l'ordre dans les alliages ternaires or-cuivre-nickel dérivant de* AuCu *par substitution partielle du nickel au cuivre.* Note (*) de M. **Michel Gantois**, présentée par M. Jean Laval.

Comme le cuivre et le nickel sont pratiquement indiscernables par diffraction des rayons X, un seul paramètre précisant les positions des atomes d'or suffit pour définir l'état d'ordre des solutions solides tel qu'il est révélé par les rayons X. L'ordre idéal pour lequel ce paramètre est égal à 1 peut être réalisé dans les alliages contenant de 0 à 12,5 at. % Ni à l'aide de traitements thermiques appropriés.

Nous définissons le degré d'ordre à longue distance de Bragg et Williams, comme Wojcieckowski [1] l'a fait dans le cas général où $n$ types d'atomes doivent être répartis entre $l$ sous-réseaux. Nous appliquons cette théorie au cas très particulier de trois types d'atomes, dont deux sont indiscernables, distribués entre quatre sous-réseaux qui, par symétrie quadratique, sont homologues deux à deux.

Les deux types A et B de sous-réseaux distincts sont définis dans le tableau ci-après :

| | *Coordonnées.* | | |
|---|---|---|---|
| *Sous-réseau de type* A | $p$; | $q$; | $r$ |
| | $p+\frac{1}{2}$; | $q+\frac{1}{2}$; | $r$ |
| *Sous-réseau de type* B | $p+\frac{1}{2}$; | $q$; | $r+\frac{1}{2}$ |
| | $p$; | $q+\frac{1}{2}$; | $r+\frac{1}{2}$ |

Si $a_{Au/B}$ est le nombre d'atomes d'or occupant des sites B, le paramètre d'ordre S définissant les positions des atomes d'or s'écrit :

$$\boxed{S = 1 - \frac{2\,a_{Au/B}}{N_{Au}},}$$

$N_{Au}$ désignant le nombre total d'atomes d'or.

Avec ces définitions, le facteur de structure des raies de surstructure s'écrit

$$F_{Ss} = (f_1 - f_2)\,S,$$

avec

$$f_1 = f_{Au} \quad \text{et} \quad f_2 = \frac{N_{Cu} f_{Cu} + N_{Ni} f_{Ni}}{N_{Cu} + N_{Ni}}.$$

Le facteur de structure d'une raie normale s'exprime

$$F_0 = f_1 + f_2.$$

Nous effectuons des mesures du rapport de l'intensité $I_{Ss}$, d'une raie de surstructure Ss à l'intensité $I_0$ d'une raie normale à l'aide du goniomètre

de Berthold à compteur de Geiger muni d'un monochromateur à lame de quartz courbe. Puisque, dans ce montage, le coefficient d'absorption est indépendant de l'angle, on peut écrire

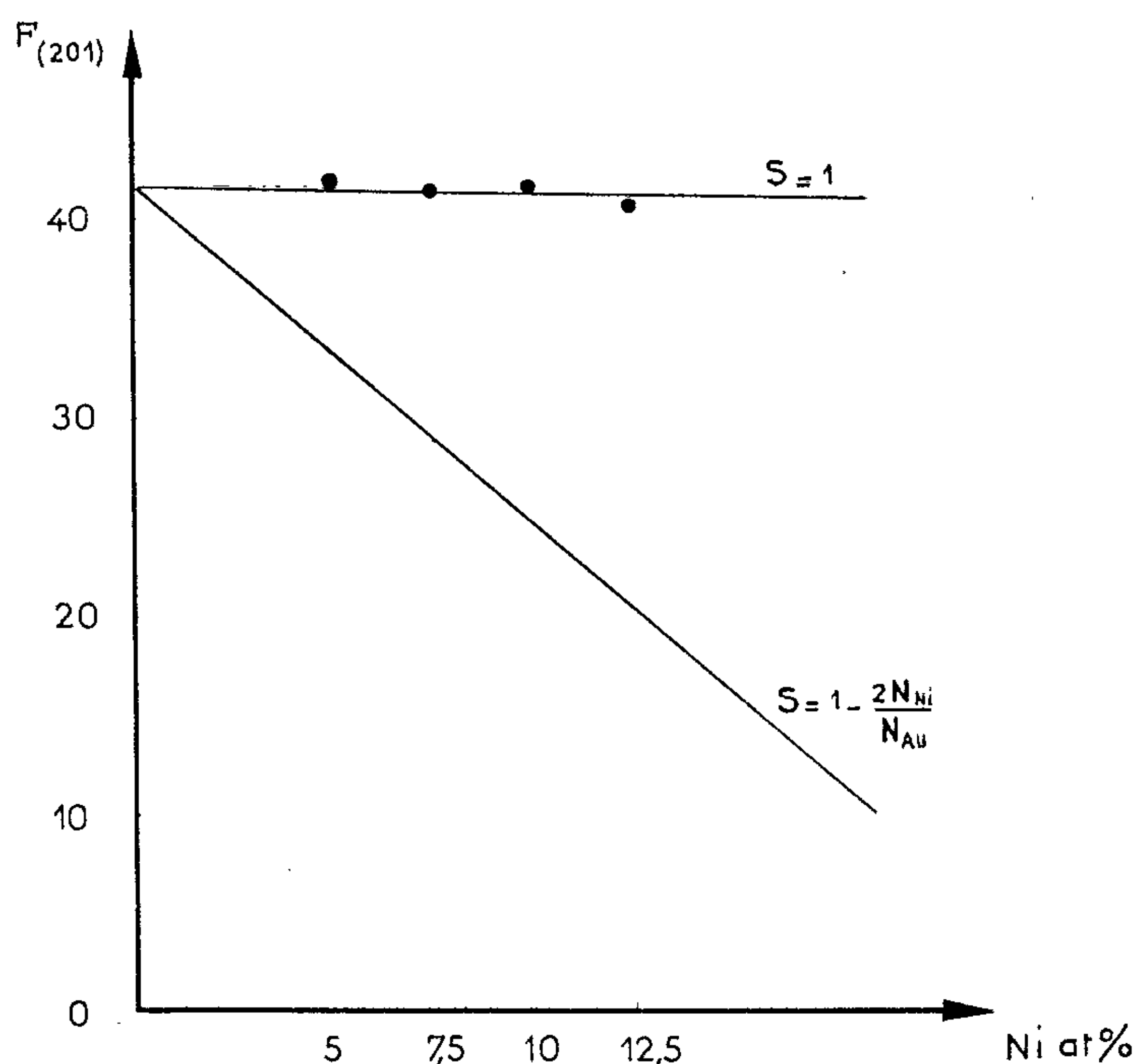
$$\frac{I_{SS}}{I_0} = S^2 \frac{[n(1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta/\sin^2\theta\cos\theta)\exp - 2M]_{SS}(f_1-f_2)^2_{SS}}{[n(1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta/\sin^2\theta\cos\theta)\exp - 2M]_0(f_1+f_2)^2_0},$$

$n$ représente la multiplicité de la réflexion considérée;

$\theta_m$, l'angle de réflexion sélective du monochromateur;

$\theta$, l'angle de Bragg de la réflexion considérée;

$M = (8\pi^2/3\lambda^2)\sin^2\theta\bar{u}^2$ est le facteur de température, $\bar{u}^2$ étant la moyenne quadratique du déplacement d'agitation thermique, $\lambda$ la longueur d'ondes du rayonnement utilisé.




Variations du facteur de structure de la réflexion (201) en fonction de la teneur en nickel.
——— Calcul pour $S = 1$ et pour $S = 1-(2N_{Ni}/N_{Au})$;
—●— Valeurs expérimentales.

Le facteur de température M est déterminé expérimentalement à partir des raies fondamentales (200) et (220). Nous avons trouvé $\bar{u}^2 = 0{,}02493$ (pour le cuivre le calcul donne 0,020). Pour nos mesures nous avons choisi la raie de surstructure (201) et la raie fondamentale (002). Ces raies sont voisines et ont également des intensités voisines. Il en résulte que l'effet d'extinction primaire est négligeable. Quatre alliages ternaires or-cuivre-nickel renfermant respectivement 5; 7,5; 10 et 12,5 at. % Ni sont élaborés sous vide en tube Vycor, homogénéisés pendant 10 jours à 800°C et réduits en particules de moins de 40 μ qui présentent un effet d'extinction secondaire négligeable.

L'expérience nous a montré que, pour réaliser dans les meilleurs délais l'état d'ordre maximal qui correspond sensiblement à l'état d'équilibre à 150°C pour ces compositions, il faut porter ces alliages à une température voisine de la température critique, les refroidir par paliers très lentement jusqu'à 150°C et les maintenir à ces températures un temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Pour l'alliage à 10 % de nickel, le maintien à 150°C doit être de l'ordre de 3 000 h.

La figure permet de comparer nos résultats expérimentaux aux résultats du calcul dans le cas limite où $S = 1$ (tous les sites A sont occupés par des atomes d'or) et dans le cas particulier où un nombre d'atomes d'or égal au nombre d'atomes de nickel auraient été expulsés des sites A $[S = 1 - (2N_{Ni}/N_{Au})]$. La comparaison de la position de la droite $S = 1 - (2N_{Ni}/N_{Au})$ à celle de la droite $S = 1$ permet de juger de la sensibilité de la méthode de détermination des positions des atomes d'or. En particulier, dans le cas de l'alliage renfermant 12,5 at. Ni % une différence de facteur de structure de 20,6 correspondrait au passage du quart des atomes d'or d'un site A en un site B. Le fait que la valeur mesurée de $F_{201}$ s'écarte de moins de 0,60 de la valeur calculée dans l'hypothèse où S est égal à 1 correspond à une indétermination de moins de 1 % sur l'occupation des sites A.

On voit que les traitements thermiques que nous avons utilisés ont permis d'atteindre pratiquement l'état d'ordre idéal où tous les sites A sont occupés par des atomes d'or et les sites B indifféremment par des atomes de cuivre ou de nickel.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) WOJCIECKOWSKI, *Acta Met.*, 1958, p. 396.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences* et *E.N.S.M.I.M., Nancy.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Le comportement de l'arséniure de gallium de haute résistivité soumis à des champs électriques intenses.* Note (*) de M. **André Barraud**, présentée par M. Francis Perrin.

La caractéristique (I, V) des cristaux de AsGa comporte trois régions : à champ faible, elle est ohmique. A partir de 800 V/cm, le courant oscille et décroît. Au-delà de 3 000 V/cm, le courant croît très vite. En régime oscillant, des zones de champ élevé parcourent lentement le cristal. Un mécanisme de ces oscillations est proposé invoquant des électrons piégés sur des centres déjà chargés (—).

*Dispositifs expérimentaux.* — Nous avons effectué nos mesures sur des cristaux de AsGa de type N et P de haute résistivité [1] compensés pour la plupart par introduction contrôlée d'oxygène lors de la préparation.

Nous avons relevé la caractéristique (I, V) des cristaux dans une gamme étendue de tensions et nous avons fait une analyse photoélectrique des cristaux par la méthode du spot volant, complétée par un relevé des tensions point par point à la surface des cristaux [2].

*Les oscillations.* — Lorsqu'on relève la caractéristique d'un cristal de AsGa de type N de haute résistivité muni de contacts métalliques recuits, le courant reste sensiblement ohmique depuis des champs appliqués très faibles jusqu'à des champs E de l'ordre de 800 $V.cm^{-1}$ (région I, *fig.* 2). Au-delà, à partir d'une tension de seuil $V_s$ appliquée au cristal (20 à 800 V suivant sa géométrie), le courant devient brusquement modulé (région II, *fig.* 3). La composante alternative a une forme variable, le plus souvent carrée ABCDEF (*fig.* 1). La période varie de quelques millisecondes à plusieurs secondes suivant la température et la tension appliquée. Par contre, $V_s$ est pratiquement indépendant de la température.

L'analyse photoélectrique montre que ces oscillations de courant ne sont que la traduction d'un autre phénomène. Alors que le champ est régulièrement réparti dans le cristal en dessous de la tension de seuil (*fig.* 3 A), la carte de champ se modifie considérablement en régime oscillant (*fig.* 3 B).

Le courant admettant à l'origine sa valeur maximale (OA), on voit le contact négatif devenir extrêmement photosensible, Il s'en détache alors une vague de champ intense, qui chemine lentement vers l'anode. Au moment où cette tranche se détache, le courant décroît brusquement (AB) et se maintient à une faible valeur (BC) durant tout le parcours de la vague. Lorsque cette vague atteint l'anode, le courant remonte (CD) à sa valeur initiale (période d'attente) jusqu'à ce qu'une nouvelle tranche de champ intense se détache (EF).

Lorsqu'on augmente la tension, la période d'attente (DE) diminue, la vague s'élargit, mais une seule vague traverse le cristal à la fois. A partir d'une certaine tension, assez élevée, plusieurs vagues traversent simul-

tanément le cristal (régime multionde, *fig* 3 C). En augmentant encore la tension, les vagues se rejoignent et la charge d'espace s'écoule de façon continue à travers tout le cristal. Le courant croît alors très vite (région III, *fig.* 2).

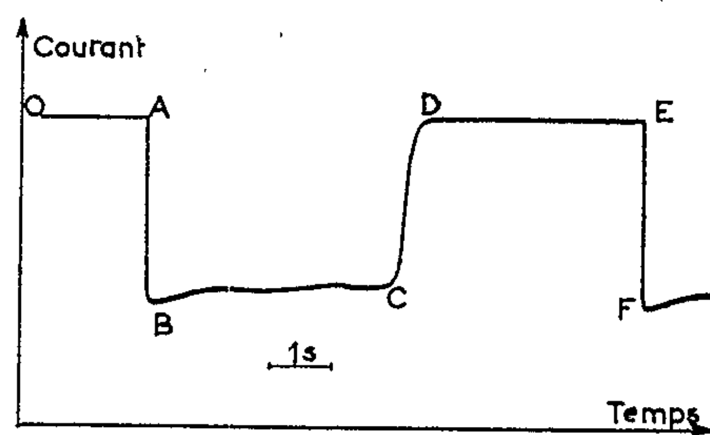



FIG : 1 Courant oscillant dans l'AsGa

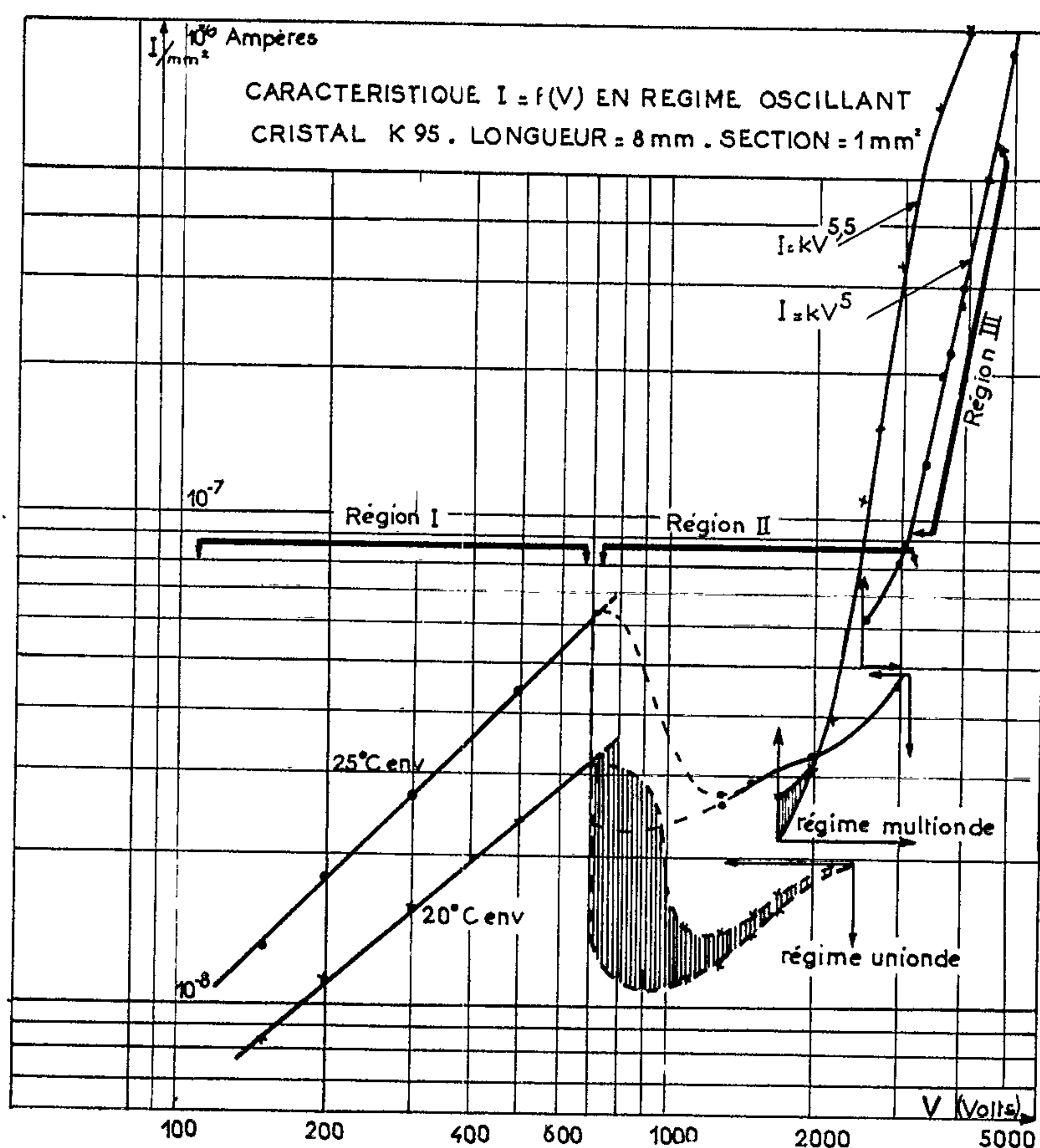



Fig. 2.

Le relevé de la caractéristique en impulsions (tensions carrées) a alors mis en évidence trois mécanismes de limitation du courant correspondant aux diverses régions de la caractéristique. Tant que $V < V_s$ (région I), le courant décroît rapidement après la mise sous tension : après injection

d'un courant majoritaire intense, une charge d'espace d'électrons se piège à la cathode : les cristaux suivent la loi d'Ohm en régime statique ([3]) et permettent le passage de courants très importants en régime transitoire ([4]). Dans la région III, le courant croît au contraire lentement après mise sous tension, ce qui indique un dépiégeage par effet de champ. La montée rapide de la caractéristique n'est donc pas due au remplissage de tous les pièges ([3]), mais au contraire au vidage d'un des niveaux piégeants ([5]). Juste en dessous du régime oscillant, la présence de phénomènes transitoires oscillants, instables, indique un mécanisme de piégeage plus compliqué (région II).

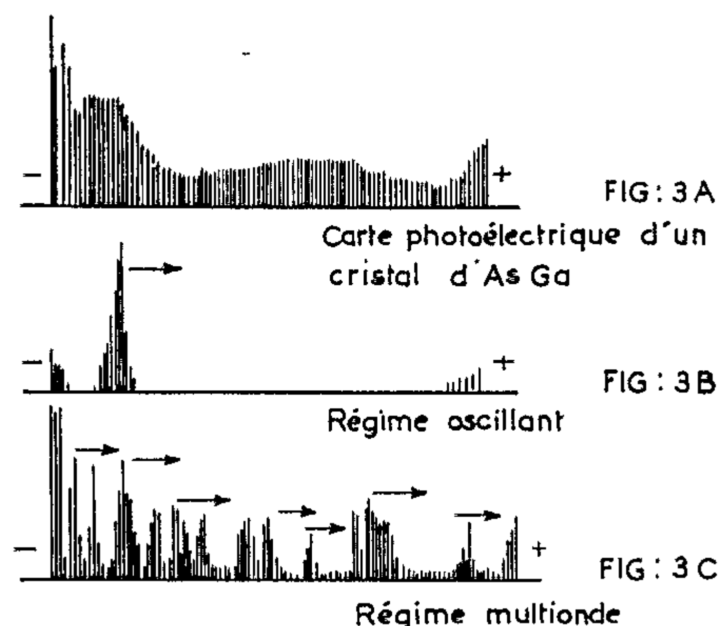



Fig. 3.

*Nature de la zone de champ intense.* — Cette zone se dirigeant de la cathode vers l'anode, il s'agit d'électrons. Ce phénomène, qui a lieu dans tous les matériaux N de haute résistivité, mais qui n'a pas lieu dans les matériaux P est donc associé à des porteurs majoritaires.

Le phénomène est lent. La charge d'espace, à la température ambiante, parcourt 1 cm de cristal en quelques secondes. On n'a donc pas affaire à des électrons libres puisque la mobilité observée est de l'ordre de $2.10^{-3}$ cm$^2$.V$^{-1}$.s$^{-1}$. Il s'agit d'une mobilité de déplacement (drift mobility) et cela permet de préciser que la charge d'espace qui se déplace est constituée d'électrons piégés. La vitesse observée est en fait réglée par la statistique de dépiégeage, ce qui est confirmé par la très grande dépendance de cette mobilité avec la température (un ordre de grandeur pour 20°C).

*Mécanisme des oscillations.* — Le phénomène d'oscillations paraît général puisqu'il a eu lieu sur tous les cristaux d'AsGa de haute résistivité de type N que nous possédions, quels que soient les contacts utilisés. Nous en proposons ici un mécanisme. Nous appellerons S la section de capture d'un piège vis-à-vis d'un électron libre ($S = S_0$ pour un champ électrique $E = O$).

Le régime oscillant ne peut s'expliquer par une section de capture indépendante du champ ($S = S_0$) où le piégeage tend à diminuer le champ à la cathode. C'est ce mécanisme qui limite le courant pour $V < V_s$. On doit de même repousser l'hypothèse d'un dépiégeage par le champ électrique ($S < S_0$) qui conduirait à une augmentation rapide du courant en régime oscillant. Ce mécanisme limite le courant dans la région III.

Mais les oscillations peuvent s'expliquer par la présence dans le cristal de pièges déjà chargés négativement. Pour ce type de pièges, $S_0$ sera très petite (centre répulsif), puisque l'électron libre doit franchir une barrière de potentiel $\varphi$ avant de tomber dans le puits de potentiel du piège. Si l'électron peut franchir la barrière (électron chaud), alors $S \gg S_0$, et le piégeage devient efficace. Les électrons libres descendent alors dans les pièges et diminuent la conductibilité électrique, ce qui augmente le champ. Dès qu'une augmentation de champ s'est amorcée localement, elle s'amplifie au point de donner dans le cristal une répartition de potentiel en marche d'escalier. Le nombre d'électrons libres dans la zone de champ intense pouvant devenir très faible, cette zone absorbe toute la tension appliquée à l'échantillon : le reste du cristal est presque équipotentiel; ceci explique que le courant devienne très faible pendant le parcours de la vague (palier BC, *fig.* 1) et reste ohmique tant que le champ est régulier (palier DE). Ceci explique aussi qu'une deuxième vague ne puisse pas s'amorcer tant que la première n'a pas atteint l'anode.

Ridley et Watkins (6) ont traité théoriquement ce problème et montré la possibilité d'une résistance négative. Celle-ci se traduit par la redescente de la caractéristique dans la région II.

*Conclusion.* — Ce phénomène, qui peut être un moyen d'étude précieux de ce type de pièges, devrait intéresser d'autres semi-conducteurs de haute résistivité (7).

Au point de vue pratique, il limite le gain photoélectrique, mais il permet la création d'une zone très photosensible parcourant le cristal à vitesse lente. Elle peut servir à la localisation de particules nucléaires sans déplacer le détecteur (dans cette zone des particules $\alpha$ de 5 MeV fournissent des impulsions de 300 keV), ou la détection de lumière en balayant une image par cette zone sensible.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) Cristaux provenant du S. E. R. L., Baldock (Angleterre) et de la Siemens-Schukert (Allemagne).

(2) A. Barraud (sous presse).

(3) M. A. Lampert, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1648.

(4) R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, 1960.

(5) R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1733.

(6) Ridley et Watkings, *Phys. Chem. Solids*, 22, 1961, p. 155.

(7) Boer, *Phys. Chem. Solids*, 22, 1961, p. 123.

(*Service d'Électronique physique,*
*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Comparaison des effets produits par irradiation avec des neutrons rapides et des neutrons thermiques sur la série jaune du spectre d'absorption excitonique de la cuprite.* Note (*) de MM. **Serge Nikitine**, **Michel Grosmann** et **Yves Droulers**, transmise par M. Louis Néel.

Les champs électriques et les tensions internes créés dans la cuprite par l'irradiation en pile sont dus aux neutrons d'énergie supérieure à 0,5 eV.

Nous avons étudié précédemment les effets de l'irradiation en pile sur la série jaune du spectre d'absorption de la cuprite à 4°K [1]. Nous avons montré que ces effets sont dus aux neutrons [2] et sont analogues à ceux de champs électriques ou de tensions internes au cristal. Il restait toutefois à préciser si les effets observés étaient dus à des neutrons rapides ou à des neutrons lents, afin de pouvoir déterminer le mécanisme suivant lequel ont lieu ces effets.

On peut préciser cette énergie en comparant les effets des neutrons thermiques ($E < 0,5$ eV) à ceux des neutrons intermédiaires et rapides ($E > 0,50$ eV). Ceci peut s'effectuer en irradiant des échantillons identiques dont certains sont placés sous un écran de cadmium. Ce métal absorbe les neutrons thermiques et laisse passer les neutrons d'énergie supérieure à 0,5 eV.

Nous avons irradié de cette manière des échantillons de cuprite. Leurs spectres d'absorption à 4°K avaient été étudiés au préalable. Ils étaient identiques et présentaient cinq raies dans la série jaune.

Les irradiations ont eu lieu dans différents emplacements du réflecteur de la pile piscine *Mélusine*. Nous avons mesuré les flux intégrés de neutrons thermiques reçus par les échantillons au moyen de détecteurs de cobalt 59 dont l'activité, induite par réaction ($n$ thermique, $\gamma$) a été comptée après l'irradiation.

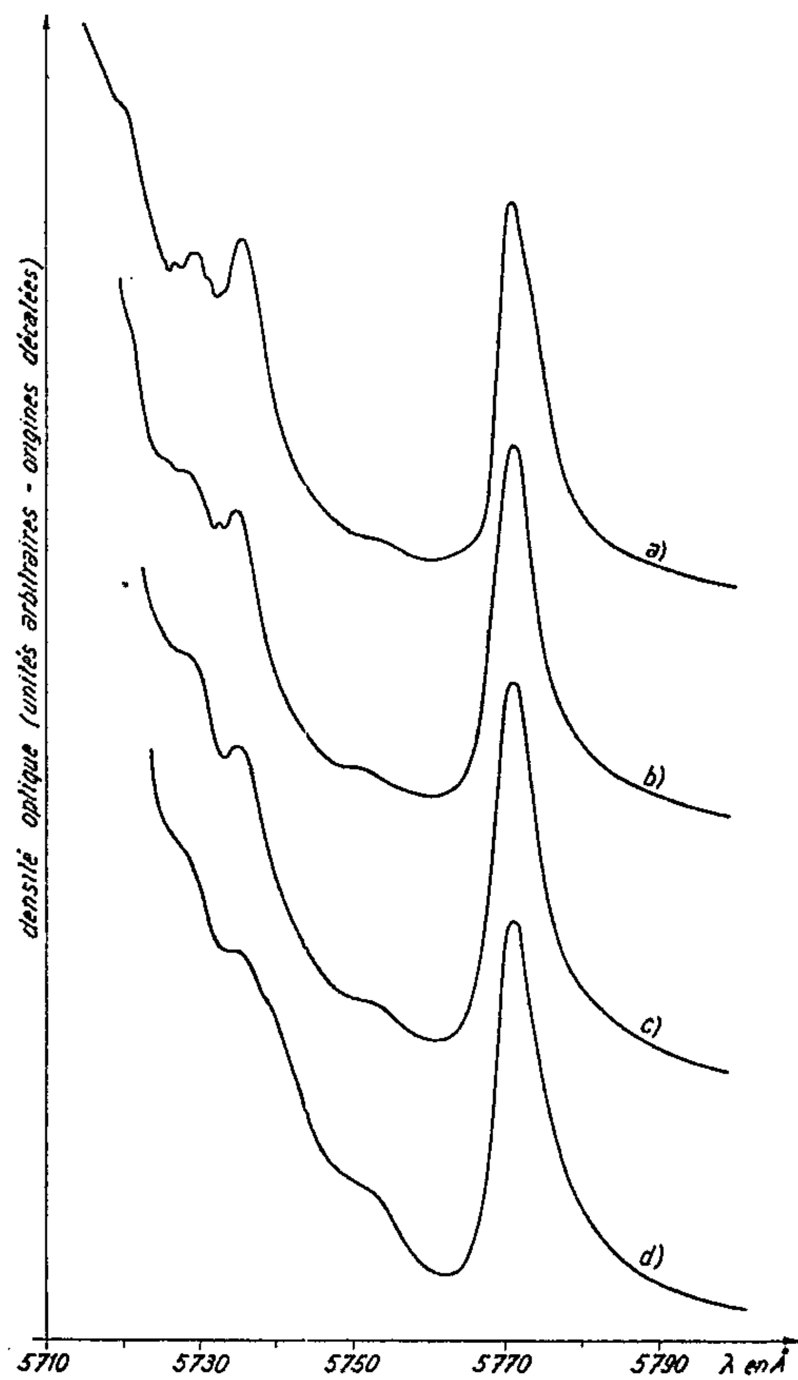
Les flux intégrés de neutrons rapides ont été mesurés par les détecteurs de nickel. Ce métal subit une réaction $(n, p)$ lorsque l'énergie du neutron dépasse le seuil effectif de 2,79 MeV.

La détermination semi-expérimentale du spectre réel que nous avons faite dans les divers emplacements d'irradiation nous permet de déduire de l'activité des détecteurs comptée après irradiation, la dose rapide au-dessus de 1 MeV) intégrée reçue par les échantillons, puis les doses intermédiaires.

La figure représente les courbes densitométriques de la série jaune des spectres d'absorption à 4°K d'échantillons de cuprite irradiés, les uns normalement, les autres sous écran de cadmium. Les flux intégrés de neutrons thermiques, intermédiaires et rapides reçus par les échantillons sont indiqués dans le tableau.

| | Flux intégré de neutrons reçus par les échantillons (n/cm²) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | thermiques. | intermédiaires. | | rapides. |
| Courbes. | $E < 0,0$ eV. | $0,5$ eV $< E < 10$ keV. | $10$ keV $< E < 1$ MeV. | $E > 1$ MeV. |
| *a*........... | 0 | $3,5.10^{16}$ | $3,3.10^{16}$ | $3,4.10^{16}$ |
| *b*........... | $1,5.10^{17}$ | 4,5 » | 4,1 » | 4,3 » |
| *c*........... | 4,4 » | 5,4 » | 5,1 » | 7 » |
| *d*........... | 0 | 6,2 » | 5,8 » | 8 » |

1° Comparons les courbes *a* et *b*. Le spectre représenté en *b* est un peu plus perturbé que le spectre représenté en *a*. Dans ces deux spectres, on observe les raies régulières correspondant aux nombres quantiques




Courbes densitométriques de la série jaune du spectre d'absorption à 4°K d'échantillons de cuprite irradiés avec des neutrons rapides, thermiques et intermédiaires. Les flux intégrés de neutrons rapides, thermiques et intermédiaires reçus par les échantillons sont indiqués dans le tableau.

$n = 2$ et $n = 3$. La raie correspondant à $n = 3$ est toutefois moins intense en *b* qu'en *a*. On observe également, dans ces deux spectres, une raie de structure fine entre les raies correspondant à $n = 2$ et à $n = 3$. Elle a sensiblement la même intensité dans les deux cas. Sur la courbe *a*, on observe une légère bosse à l'endroit où se trouvait la raie correspondant à $n = 4$ dans l'échantillon non irradié. Cette bosse est pratiquement

inexistante sur la courbe *b*. On observe enfin que les raies de structure fine situées entre les raies régulières $n = 3$ et $n = 4$ s'affaiblissent fortement quand on passe de *a* à *b*.

La comparaison des courbes *a* et *b* nous montre donc de légères différences. Elles peuvent être dues à la faible différence entre les flux intégrés de neutrons rapides et intermédiaires correspondants, ou a la forte différence entre les flux intégrés de neutrons thermiques.

2° Comparons les courbes *c* et *d*. Le spectre représenté en *d* est un peu plus perturbé que celui représenté en *c*. Les raies régulières correspondant à $n = 2$ et à $n = 3$ sont visibles sur les deux courbes. Il en est de même des raies de structure fine situées, l'une entre les raies correspondant à $n = 2$ et à $n = 3$, l'autre au-delà de la raie correspondant à $n = 3$. vers les courtes longueurs d'onde sont plus faibles en *d* qu'en *c*. Le spectre de l'échantillon *d* est donc plus perturbé que celui de l'échantillon *c*.

Ceci permet de conclure que les perturbations observées dans les spectres sont indépendantes du flux intégré de neutrons thermiques reçu par l'échantillon. Elles dépendent au contraire des flux intégrés de neutrons rapides et intermédiaires. Dans les calculs de rendement de création de défauts par l'irradiation, il faudra donc utiliser les valeurs des flux intégrés de neutrons rapides et intermédiaires.

Remarquons toutefois qu'il est peu probable que le seuil des effets des neutrons dans la cuprite soit situé à 0,5 eV. Il serait donc souhaitable d'étudier la variation des effets avec l'énergie des neutrons entre 0,5 et 10 MeV. Une étude de cette question est actuellement en cours.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) S. NIKITINE, M. GROSMANN et J. B. GRUN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2505.
(2) S. NIKITINE, M. GROSMANN et J. B. GRUN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1087

(*Laboratoire de Spectroscopie et d'Optique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

FLUORESCENCE. — *Transfert intermédiaire d'excitation dans les scintillateurs à base de xylène.* Note (*) de MM. **Milton Furst**, **Yves Kœchlin** et **Alain Raviart** présentée par M. Francis Perrin.

Un processus intermédiaire de transfert d'excitation non radiatif a été mis en évidence dans les scintillateurs à base de xylène. Ce transfert est dû à la présence d'une impureté, adsorbable sur tamis moléculaire 4 Å. Il divise par un facteur supérieur à 10 le temps de vie à l'état excité des molécules de xylène, le ramenant de 20 à 1,6 ns. Le temps de transfert au soluté est évalué à moins de 2 ns.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié le transfert non radiatif d'excitation dans les solutions organiques fluorescentes comprenant un hydrocarbure aromatique dissous dans un solvant organique (*p*-terphényl, phénylbiphénylyloxadiazole, ou diphénylhexatriène dans toluène, benzène, xylène, ou anisole.)

Ces solutions étaient excitées par des photons $\gamma$ du $^{60}Co$ et la détermination de la forme des scintillations par l'échantillonnage sur les photons émis (2) nous a permis de mesurer avec précision le temps de vie $t_v$ à l'état excité des molécules de solvant.

En augmentant la concentration C du soluté nous avons trouvé que le temps de vie $t_v$ diminue et satisfait à l'expression $1/t_v = (1/t_0) + aC$, où $t_0$ est le temps de vie des molécules du solvant en l'absence du soluté et $a$ une constante. D'autre part l'amplitude A des scintillations, provenant de la désexcitation des molécules du soluté, croît avec la concentration C comme $C/(C + C_{1/2})$, où $C_{1/2}$ est la concentration pour laquelle la moitié de l'énergie d'excitation des molécules du solvant est transférée aux molécules du soluté. Nous avons vérifié pour les solutions étudiées que $C_{1/2} = 1/at_0$; c'est-à-dire que la désexcitation supplémentaire $a$C des molécules du solvant s'effectue intégralement au profit de l'excitation des molécules du soluté.

Cependant le xylène, s'il n'a pas été séché au préalable, présente une grande anomalie à cette règle. Bien que les relations ci-dessus soient toujours satisfaites et que les amplitudes des scintillations, ainsi que les valeurs de $C_{1/2}$ et de $a$, soient du même ordre que pour les autres scintillateurs liquides, le temps de vie $t_0$ des molécules de xylène à l'état excité est beaucoup plus bref, même pour le xylène désoxygéné où $t_0 = 1,6$ ns, alors qu'il est de 20 ns pour le toluène désoxygéné (1). Il en découle que la fraction $1/at_0$ est très augmentée et il n'y a plus égalité entre $C_{1/2}$ et $1/at_0$.

Ce phénomène existe dans tous les échantillons de xylène que nous avons étudiés : Merk, Kodak, Prolabo, Nuclear Enterprise, *p*-xylène Prolabo et Serlabo, *m*-xylène Prolabo. Il ne dépend pas de la présence ou de l'absence d'oxygène dans les solutions ni de la nature des solutés que nous avons employés.

Nous avons trouvé que cette anomalie disparaissait en traitant le xylène au tamis moléculaire 4 Å ou encore au $SO_4Na_2$, ce qui indique la présence très probable dans le xylène d'une impureté dont nous cherchons actuellement la nature. La disparition de l'anomalie par les traitements ci-dessus peut mettre en cause la présence de l'eau dans le xylène. Cependant

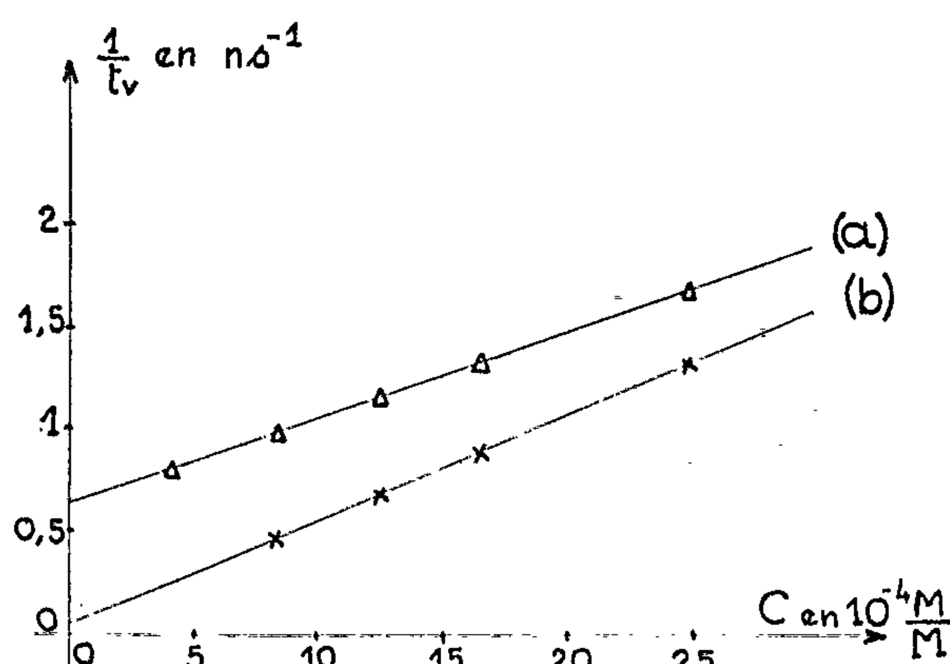



Fig. 1. — Inverse $1/t_v$ du temps de vie à l'état excité des molécules de xylène désoxygéné par passage d'argon, en fonction de la concentration de PBD.
(*a*) Xylène non traité; (*b*) Xylène sec.

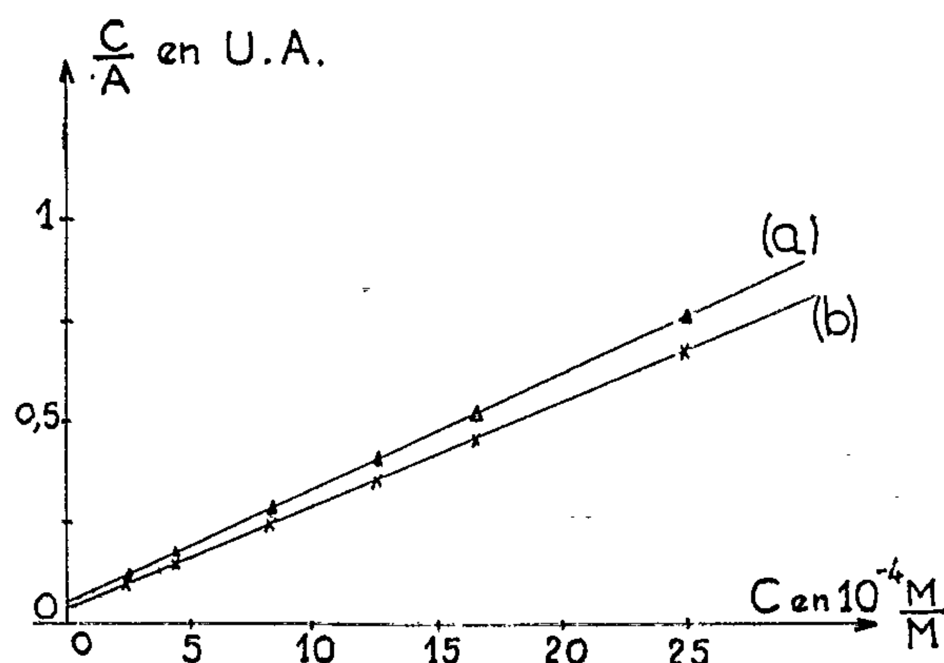



Fig. 2. — Variations des amplitudes A des scintillations du xylène désoxygéné par passage d'argon en fonction de la concentration C du PBD. Les variations sont exprimées par le rapport C/A en fonction de C. On obtient $C/A = k(C + C_{1/2})$ et à $C = 0$ l'ordonnée de la droite est égale à $kC_{1/2}$.
(*a*) Xylène non traité; (*b*) Xylène sec.

si l'eau est mise en solution par agitation dans le xylène préalablement traité, le phénomène ne se reproduit pas. Il semble donc qu'il soit lié à un corps constitué de petites molécules adsorbables dans le tamis 4 Å. Nous avons vérifié d'autre part que le thiophène, impureté communément en solution dans les xylènes commerciaux, n'en est pas non plus la cause.

Sur la figure 1 est représenté l'inverse $1/t_0$ du temps de vie à l'état excité des molécules de xylène, désoxygéné par passage d'argon, en fonction de la concentration de phénylbiphénylyloxadiazole (PBD). La courbe *a* est relative au xylène non séché et la courbe *b* au xylène traité par le tamis moléculaire 4Å; on remarque la forte contribution de l'impureté sur la désexcitation des molécules de xylène : à $C = 0$, $1/t_0 = 0{,}63\ \text{ns}^{-1}$ au lieu de $0{,}05\ \text{ns}^{-1}$, ce qui correspond, du fait de la présence de l'impureté dans le xylène, à une diminution du temps de vie $t_0$ de 20 à 1,6 ns.

Si l'on mélange le xylène non traité au xylène sec, la valeur de $1/t_0$ varie linéairement de 0,05 à 0,63 $\text{ns}^{-1}$ quand le rapport du volume du xylène non traité au volume total du mélange passe de 0 à 1. Du point de vue de la cinétique de la scintillation, tout se passe comme si l'impureté se comportait en inhibiteur simple, captant l'énergie d'excitation des molécules de xylène au détriment du transfert direct de cette énergie aux molécules de soluté.

Sur la figure 2 ont été portées, en fonction de la concentration de PBD, les valeurs de la fraction C/A (concentration C rapportée à l'amplitude A des scintillations). Ce mode de représentation fournit une droite et donne à $C = 0$ la valeur de $C_{1/2}$. Les droites *a* et *b*, relatives au xylène non traité et au xylène sec sont peu différentes et les valeurs correspondantes de $C_{1/2}$ ne montrent pas un grand écart comme on le voit sur la dernière colonne du tableau I. La faible différence dans les valeurs de $C_{1/2}$ montre que l'impureté ne se comporte pas comme un inhibiteur simple : l'énergie d'excitation des molécules de xylène qui est captée par les molécules de l'impureté est transférée en grande partie aux molécules de soluté.

L'impureté présente dans la solution agit comme un solvant intermédiaire [3] : il y a transfert de l'énergie d'excitation des molécules de xylène aux molécules de l'impureté, d'où diminution de $t_0$, puis des molécules de l'impureté aux molécules de soluté, d'où faible variation de $C_{1/2}$. Ce phénomène de transfert intermédiaire « solvant-impureté-soluté » entre en compétition avec le transfert direct du solvant au soluté.

Nous avons pu établir que le transfert de l'énergie d'excitation des molécules de l'impureté aux molécules de soluté s'effectue en moins de 2 ns. D'une part les observations oscillographiques des scintillations des solutions à base de xylène non traité montrent que l'amplitude A est déjà atteinte en moins de 15 ns; d'autre part l'observation de la courbe d'échantillonnage, représentant la forme de la scintillation dans le domaine de 0 à 20 ns, indique, quelle que soit la concentration du soluté, un produit de convolution de deux fonctions exponentielles pures [2]. Or, si le transfert impureté-soluté s'effectuait en une durée supérieure à 2 ns, il modifierait suffisamment la courbe d'échantillonnage aux faibles concentrations pour que l'expérience permette de mettre en évidence cette durée.

TABLEAU I.

*Temps de vie $t_0$ à l'état excité des molécules de xylène sans soluté, coefficient a de proportionnalité du transfert à la concentration, fraction $\frac{1}{at_0}$ et valeur du paramètre $C_{\frac{1}{2}}$.*
On remarque l'égalité à 10 % près des deux derniers paramètres dans le cas du xylène séché.

| | Mesures de temps. | | | | Mesure d'intensité |
|---|---|---|---|---|---|
| État du xylène. | $t_0$. (ns). | $\frac{1}{t_0}$ (ns$^{-1}$). | $a$ (ns$^{-1}$/10$^{-2}$ M/M). | $\frac{1}{at_0}$ (10$^{-4}$ M/M). | $C_{\frac{1}{2}}$ (10$^{-4}$ M/M). |
| Sans traitement préalable (saturé d'air) | 1,4 | 0,74 | 3,4 | 20,8 | 2,5 |
| Séché au tamis moléculaire ou au $SO_4Na_2$ (saturé d'air) | 6,4 | 0,15 | 6,8 | 2,3 | 2,3 |
| Sans traitement préalable (saturé d'argon) | 1,6 | 0,63 | 4,1 | 15,1 | 1,9 |
| Séché au tamis moléculaire ou au $SO_4Na_2$ (saturé d'argon) | 20 | 0,05 | 5,0 | 1,0 | 1,1 |

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) Y. KŒCHLIN, A. RAVIART et M. FURST, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1096.
(2) Y. KŒCHLIN, *Thèse*, Paris, C. E. A., 1961.
(3) M. FURST et H. KALLMANN, *Liquid Scintillation Counting*, Pergamon Press, New-York, 1958.

*(C. E. N. S, Saclay et Solid State and Radiation Laboratory New York University N. Y., U. S. A.)*

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Variation adiabatique de la température de spin par modulation du champ local.* Note (*) de M. **Maurice Goldman**, présentée par M. Francis Perrin.

Observation d'une modulation du signal de dispersion nucléaire du fluor dans des cristaux de fluorure de calcium animés de rotation. Cette modulation reflète la variation adiabatique de température de spin provoquée par la variation du champ local au cours de la rotation.

*Théorie.* — L'hypothèse de la température de spin, introduite tant dans le référentiel du laboratoire ([1]) que dans le référentiel tournant ([2]), permet de rendre compte des expériences de désaimantation adiabatique et des expériences de passage rapide.

Cette hypothèse consiste à décrire un système de spins à l'équilibre par une matrice densité de la forme

$$\sigma = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT_S}\right) \tag{1}$$

où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système et $T_S$ sa température de spin.

Lorsque le système de spins est placé dans un champ magnétique H, son hamiltonien se compose des interactions Zeeman et des interactions spin-spin

$$\mathcal{H} = -M_Z H + \mathcal{H}_D.$$

Introduisons un champ local $H_L$, défini par

$$H_L^2 = \frac{\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_D^2}{\mathrm{Tr}\,M_Z^2}. \tag{2}$$

On peut montrer ([1]) qu'au cours d'une variation adiabatique du champ magnétique, et en l'absence de relaxation spin-réseau, la température de spin varie proportionnellement à

$$T_S \sim [H^2 + H_L^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{3}$$

Lorsqu'un système de spins, dans un champ magnétique H, est soumis à un champ de radiofréquence saturant $2H_1 \cos \omega t$, de fréquence $\omega$ proche de la fréquence de résonance nucléaire $\gamma H$ des spins, il convient d'utiliser un référentiel tournant à la fréquence $\omega$ ([2]). L'hamiltonien effectif $\mathcal{H}^*$ du système dans ce référentiel tournant se compose d'une interaction Zeeman dans un champ effectif

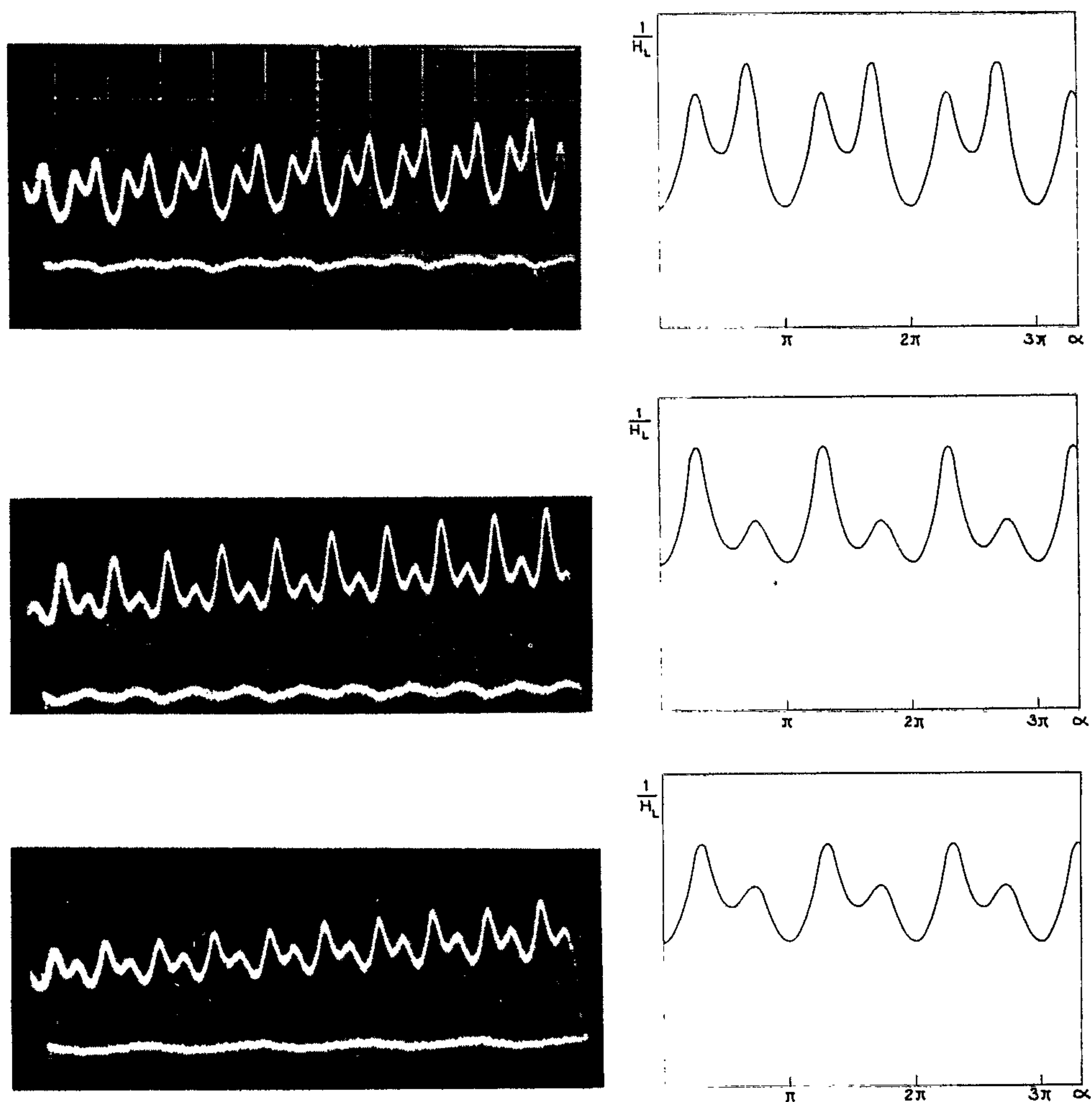
$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} + \vec{H}_1$$

et d'une interaction spin-spin $\mathcal{H}'_D$ obtenue en ne conservant de $\mathcal{H}_D$ que les termes qui commutent avec $I_Z$ ([2]).

On attribue, au système à l'équilibre, une température de spin dans le référentiel tournant, relative à son hamiltonien efficace, c'est-à-dire une matrice densité de la forme $\sigma = \exp\left(-\mathcal{H}^*/kT_S\right)$.

On définit un champ local $H'_L$ dans le référentiel tournant par la formule

$$H_L'^2 = \frac{\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_D'^2}{\mathrm{Tr}\,M_Z^2}. \tag{4}$$



Modulation expérimentale et théorique du signal de dispersion nucléaire, respectivement dans les échantillons I, II, III.
Vitesse de balayage : 50 ms/cm.

Un passage rapide, qui est l'analogue d'une désaimantation adiabatique, se traduit par une variation de la température de spin proportionnelle à

$$T_S \sim [H_{\mathrm{eff}}^2 + H_L'^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{5}$$

Dans ces expériences, la variation adiabatique de la température de spin est provoquée par une modification du champ magnétique.

Nous avons effectué des expériences de variation adiabatique de température de spin dans un référentiel tournant par une modification du champ local. En effet, dans le référentiel tournant, l'hamiltonien spin-spin tronqué $\mathcal{H}'_D$ dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallins. Une rotation du cristal autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique, en modifiant l'hamiltonien $\mathcal{H}'_D$, change donc la valeur du champ local $H'_L$. Au cours d'une rotation lente par rapport au temps de relaxation spin-spin $T_2$, mais rapide par rapport au temps de relaxation spin-réseau $T_1$, la température de spin varie adiabatiquement et reste proportionnelle à $T_S \sim [H^2_{\text{eff}} + H'^2_L]^{1/2}$. L'aimantation nucléaire le long du champ tournant $H_1$ est proportionnelle à $1/T_S$. Son observation permet donc de suivre la variation de $T_S$.

Si nous considérons un cristal ne contenant qu'une seule espèce de spins I, de positions cristallines identiques, la valeur du champ local $H'_L$ est donnée par la formule ([3])

$$H'^2_L = \frac{1}{3}\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{4}\gamma^2\hbar^2 I(I+1)\sum_k \frac{(1-3\cos^2\theta_{jk})^2}{r^6_{jk}}, \qquad (6)$$

où $r_{jk}$ est la distance entre les spins $I_j$ et $I_k$ et $\theta_{jk}$ est l'angle que fait le vecteur $r_{jk}$ avec le champ magnétique.

Lors d'une rotation du cristal à la fréquence $\Omega$, $H'^2_L$ comporte des termes oscillant aux fréquences $2\Omega$ et $4\Omega$. Le signal de dispersion nucléaire subit donc une modulation qui se reproduit à la fréquence $2\Omega$.

*Expériences.* — Nous avons effectué des expériences sur des cristaux de fluorure de calcium, dans lesquels les atomes de fluor forment un réseau cubique simple de paramètre $d$. Dans ce cas, la valeur du champ local est donnée par la formule [([3]), ([4])]

$$H'^2_L = 4{,}1\,\gamma^2\hbar^2 I(I-1)\frac{1}{d^6}(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 - 0{,}187), \qquad (7)$$

où $\lambda_1$, $\lambda_2$, $\lambda_3$ sont les cosinus directeurs de la direction du champ magnétique par rapport aux axes cristallins.

Les expériences sont conduites de la façon suivante : un cristal de fluorure de calcium, soumis à un champ tournant de 0,25 gauss à la fréquence de 8 MHz et animé d'une rotation de 10 t/s autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique est polarisé à 18 gauss de la résonance; puis on effectue un passage rapide qui amène le champ magnétique exactement à la valeur de résonance et l'on observe le signal de dispersion des noyaux de fluor. Dans les conditions choisies, le champ effectif se réduit à $H_1 \ll H'_L$, donc $T_S \sim H'_L$, et le signal de dispersion

$$M_x \sim \frac{1}{H'_L}.$$

Nous reportons ici des résultats obtenus avec trois cristaux différents. Le tableau I indique, pour chaque échantillon, les angles entre l'axe de

rotation et les axes cristallins, déterminés par diffraction de rayons X. La figure représente les signaux de dispersion observés, qu'on compare aux valeurs de $1/H'_L$ en fonction de l'angle de rotation, calculées d'après la formule (9). La trace inférieure, sur chaque vue, est le signal de dispersion observé à 18 gauss de la résonance et indique le niveau 0 du signal. Sa variation est due à la modulation parasite du champ de fuite provoquée par la rotation de l'échantillon; elle est suffisamment faible pour ne pas trop perturber le signal. Sa période de modulation est bien double de la période de modulation du signal. Le niveau moyen du signal décroît exponentiellement avec le temps de relaxation spin-réseau $T_1$, qui est de plusieurs secondes. L'accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques est satisfaisant.

Ces expériences constituent une illustration supplémentaire de la validité du concept de température de spin.

TABLEAU I.

*Angles que forme l'axe de rotation avec les axes cristallins, pour les trois échantillons.*

| | Échantillon I. | Échantillon II. | Échantillon III. |
|---|---|---|---|
| $\theta_x$ .............. | 36° | 40°,5 | 42°,5 |
| $\theta_y$ .............. | 55,5 | 61,5 | 61 |
| $\theta_z$ .............. | 29 | 15 | 68 |

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1441.
(2) A. G. REDFIELD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1787.
(3) A. ABRAGAM, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961, p. 112 et 547.
(4) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Observation de transitions induites par un champ radiofréquence parallèle au champ statique.* Note (*) de MM. **Henri Benoit** et **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

On réalise dans le trièdre tournant un champ efficace d'intensité constante faisant avec le champ statique un angle variable de 0 à 180°. Puis on induit des transitions par un champ radiofréquence parallèle au champ statique, en mettant en évidence la nature du signal obtenu (émission ou absorption) [(1), (2), (3), (4)].

1. *Principe de l'expérience.* — Pour obtenir un champ efficace d'amplitude $h_0$ constante, correspondant à une fréquence $f_0 = (\gamma/2\pi)h_0$, il faut faire en sorte que

$$h_0^2 = h_1^2 + \left(h - \frac{\Omega}{\gamma}\right)^2,$$

$h_1$ et $\Omega$ étant l'amplitude et la pulsation du champ tournant, et $h$ le champ statique (*fig.* 1). Cette équation a deux solutions différentes, correspondant à deux valeurs possibles du champ statique $h$ de part et d'autre de $\Omega/\gamma$.

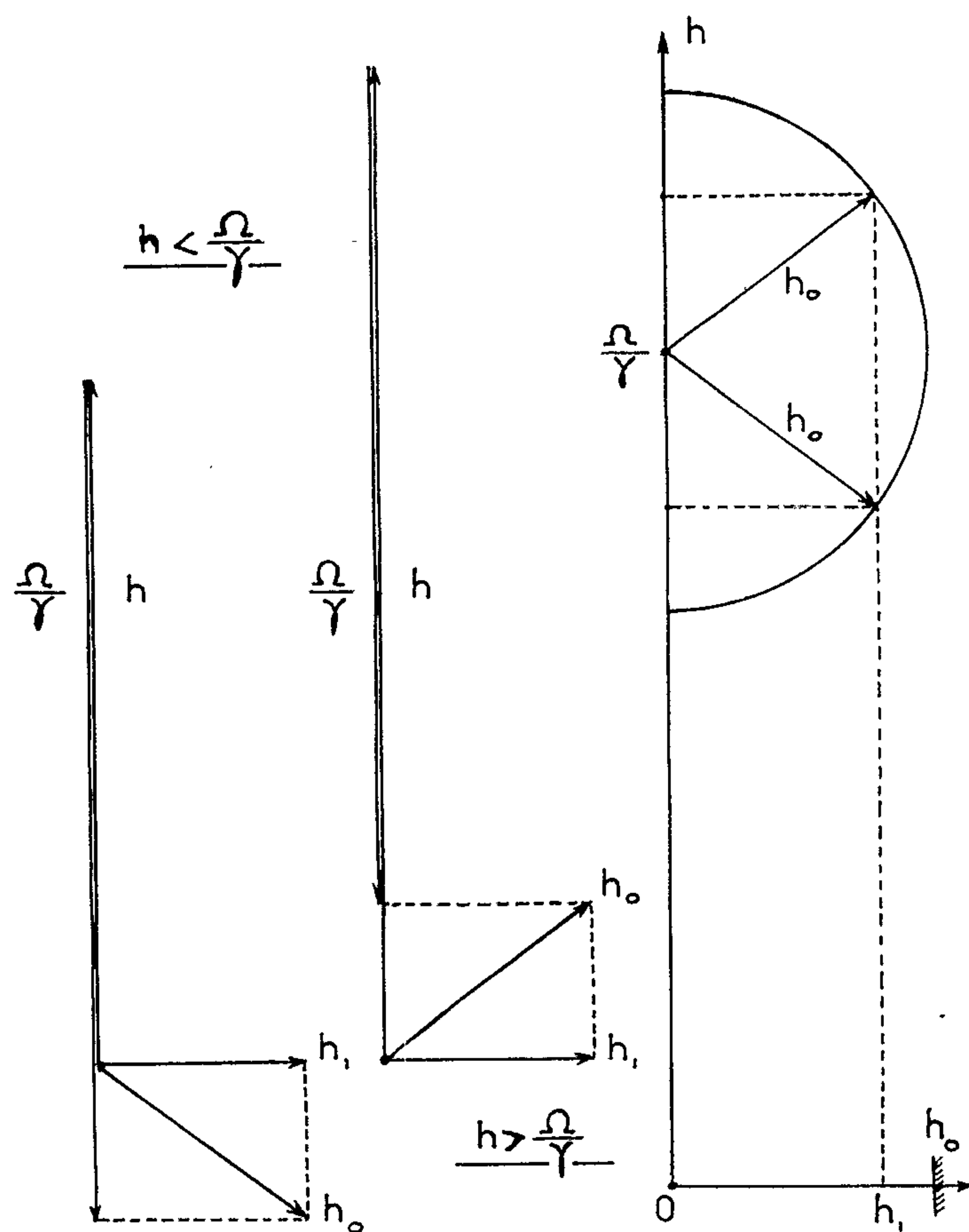



Fig. 1.

Nous avons vérifié la validité de ces conditions et analysé les signaux obtenus.

2. *Dispositif expérimental* (*fig.* 2). — Les mesures ont eu lieu en champ faible; la méthode retenue pour augmenter l'intensité des signaux consiste à polariser le liquide (ici de l'eau) dans un champ très supérieur ([5]) ($10^4$ fois environ, soit 10 kGs).

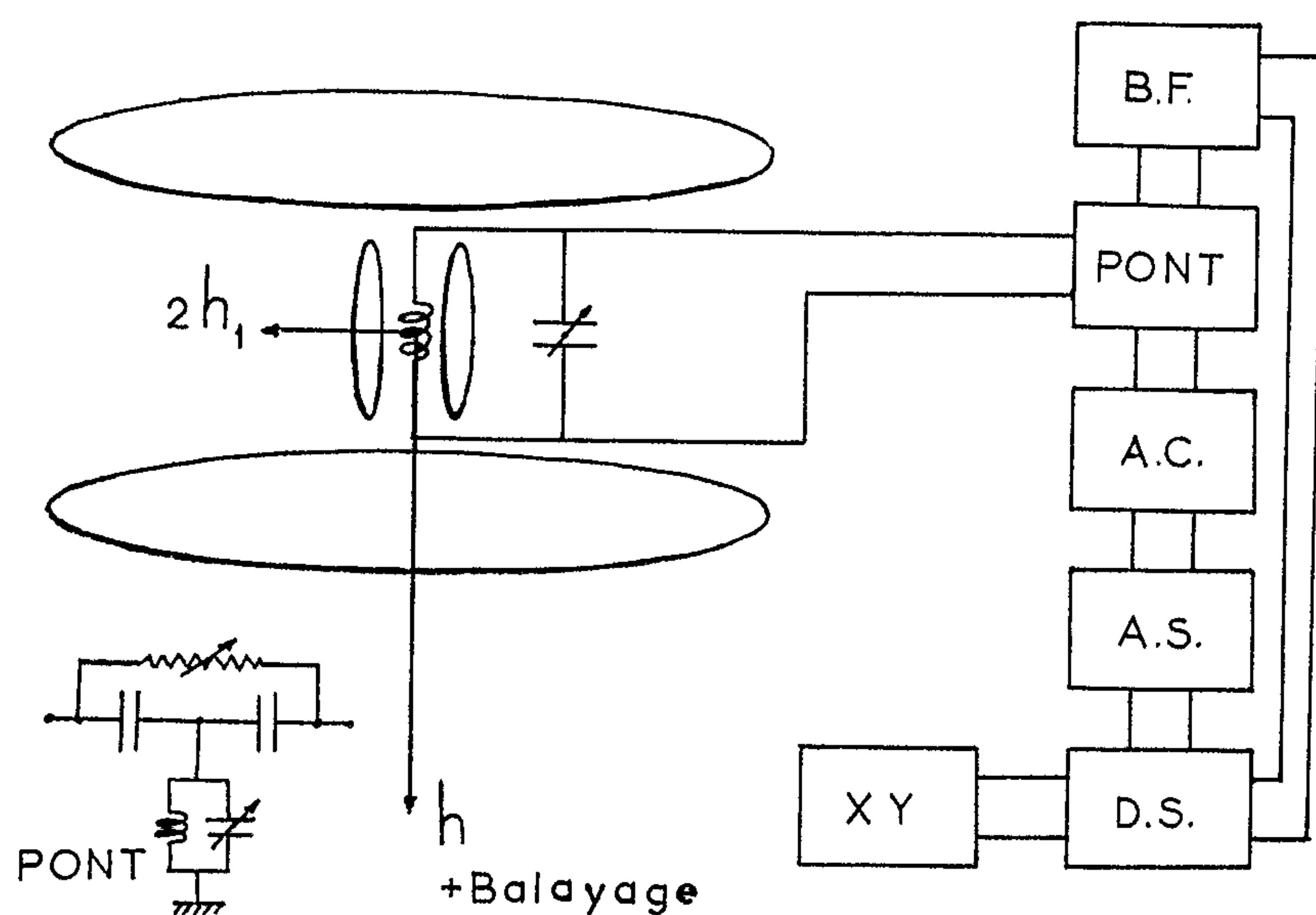



Fig. 2. — Schéma de principe.
B. F., générateur basse fréquence; A. C., amplificateur « cascode »; A. S., amplificateur sélectif; D. S., détecteur synchrone; X. Y. millivoltmètre continu.
(Le dispositif de prépolarisation n'est pas figuré.)

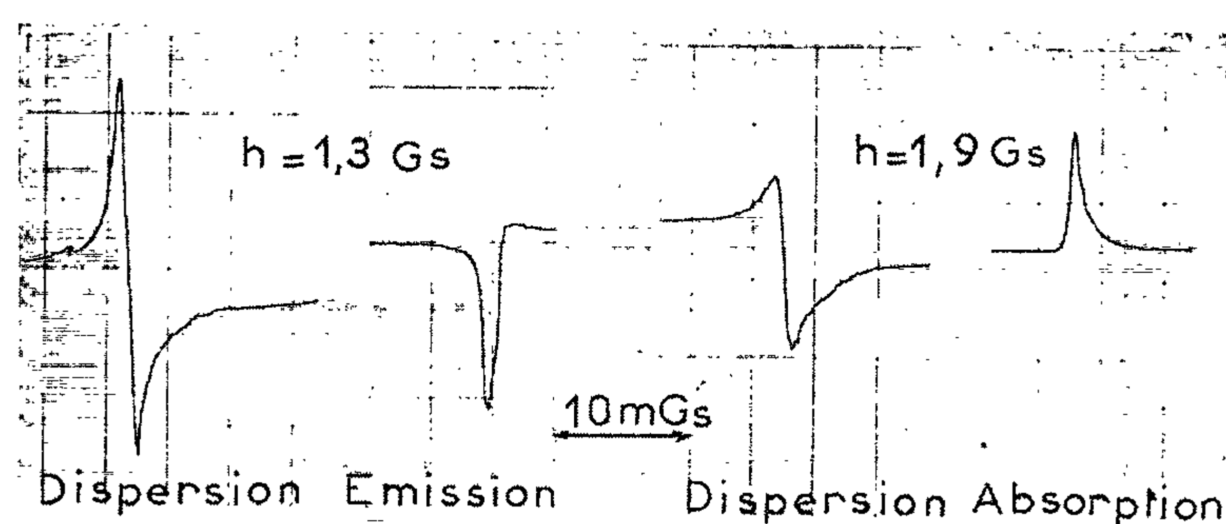



Fig. 3. — Signaux détectés le long d'un champ statique pour un champ efficace incliné d'environ $\pm 45°$, soit $h = 1,6 \pm 0,3$ gauss et $h_1 = 0,35$ gauss; le champ statique est croissant de gauche à droite.

Le champ radiofréquence d'excitation est obtenu au moyen d'une bobine placée dans un pont du type « T ponté », accordée sur la fréquence $f_0$ et de surtension 30 à 2 kHz; ainsi elle peut aussi servir à l'analyse des signaux.

Le signal est envoyé dans un amplificateur à faible bruit du type « cascode », puis séparé de la tension résiduelle induite par le champ tournant au moyen d'un amplificateur sélectif, et finalement comparé à la tension de référence dans un détecteur synchrone.

Le champ statique $h$ est obtenu par l'addition à la composante verticale du champ magnétique terrestre d'un champ vertical créé par une paire de bobines d'Helmholtz; une autre paire de bobines coaxiales permet le balayage autour de la résonance.

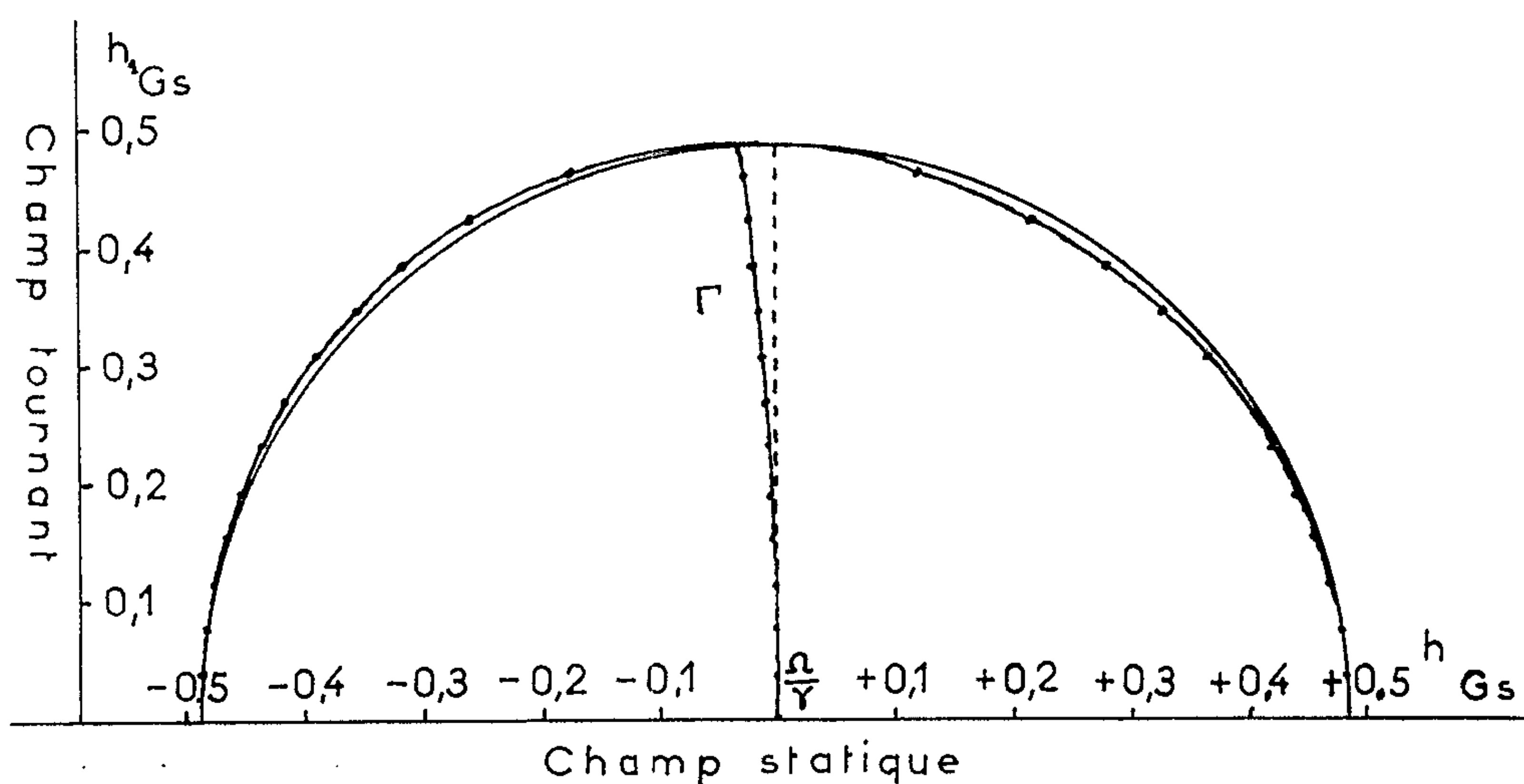



Fig. 4. — Relation entre le champ tournant $h_1$ et le champ statique $h$, lorsque le champ efficace $h_0$ reste constant. Les points sont expérimentaux et le cercle correspond à la formule $h_0^2 = h_1^2 + [h - (\Omega/\gamma)]^2$.

La courbe Γ, lieu des milieux des cordes horizontales a une allure parabolique due à l'effet Bloch-Siegert dont la formule ne tient pas compte.

Les différentes valeurs des champs et des fréquences ont été les suivantes :

— la fréquence $f_0$ est de 2 kHz environ et correspond à un champ $h_0 \simeq 0,5$ Gs;

— le champ tournant $h_1$ variable de 0 à $h_0$, horizontal, est l'une des composantes tournantes d'un champ linéaire obtenu par une paire de bobines d'Helmholtz; sa fréquence est de 7 kHz environ, soit $\Omega/\gamma \simeq 1,6$ Gs.

3. *Description des signaux obtenus.* — Dans les conditions qui viennent d'être décrites, et pour un champ efficace incliné de $\pm 45°$ sur le champ statique on obtient les signaux de la figure 3.

La raie d'émission obtenue pour la plus faible valeur de $h$ correspond à une résistance négative de l'ordre de 1 MΩ mise en parallèle sur le circuit de mesure dont l'impédance vaut 75 kΩ à l'accord.

Nous reviendrons sur ce cas dans une prochaine publication car les résultats obtenus permettent d'envisager l'obtention d'oscillations auto-entretenues du type maser.

4. *Conditions de résonance. Effet Block-Siegert.* — Nous avons essayé de retrouver le diagramme circulaire $f(h_1, h) = 0$ cité plus haut. Pour cela nous avons fait varier le champ statique $h$ et recherché la résonance en ajustant l'amplitude $h_1$ du champ tournant.

La figure 4 montre les résultats obtenus.

On constate que le diamètre $\Gamma$ est parabolique; son écart $\Delta h$ avec le diamètre du cercle théorique varie avec le champ tournant suivant la loi

$$\Delta h = k h_1^2.$$

Ceci est caractéristique de l'effet Bloch-Siegert ([6]) dont la théorie montre que

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{h_1^2}{4h^2} \quad \text{ou} \quad \Delta h = \frac{h_1^2}{4h},$$

ce qui est vérifié aux erreurs expérimentales près.

(*) Séance du 25 mars 1963.

([1]) A. JAVAN, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 806.
([2]) F. LURÇAT, *Arch. Sc.*, 11, fasc. spéc., 1958.
([3]) J. M. WINTER, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 802.
([4]) P. JUNG, J. VAN CAKENBERGHE et J. UEBERSFELD, *Physica*, 26, p. 52-60.
([5]) J. HENNEQUIN, *Thèse*, 24 septembre 1961.
([6]) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2228.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'association de l'éthyl-3 pentanol-3 en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Jacques Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le déplacement chimique du proton de l'oxydrile est mesuré en fontion de la concentration et de la température. Un essai d'interprétation des courbes de dilution est fait.

Le spectromètre utilisé est un Varian haute résolution 60 MHz permettant de faire varier la température de l'échantillon; cette température est mesurée à l'aide d'un thermocouple étalonné dans les conditions mêmes de l'expérience. Les déplacements $\delta$ du proton de l'oxydrile sont mesurés par rapport à la raie la plus intense du groupe $CH_3$ par la méthode des bandes latérales.

*Variation du déplacement avec la température.* — Les courbes de la figure 1 représentent la variation de $\delta$ en fonction de la température pour chaque solution étudiée. L'effet est très important : de l'ordre de 1,6 Hz/degré par exemple pour l'alcool pur au voisinage de 25°. Il est donc nécessaire de connaître la température avec une bonne précision pour obtenir des résultats significatifs. Nous avons fait sur ces courbes de petites interpolations pour obtenir les valeurs de $\delta$ à des températures déterminées : l'ensemble de ces résultats est donné dans le tableau ci-dessous, en hertz.

| Fraction molaire × 10². | — 25°. | 0°. | 25°. | 37°,5. | 50°. | 75°. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | —216,5 | —186,8 | —151,5 | —134,0 | —115,5 | —85,6 |
| 85,6 | – | – | —146,8 | —129,0 | —110,3 | – |
| 59,7 | —206,7 | —170,4 | —131,6 | —112,0 | — 94,4 | —66,3 |
| 49,7 | – | —164,0 | —123,3 | —104,2 | — 86,5 | – |
| 38,9 | – | —154,5 | —112,3 | — 93,0 | — 75,7 | – |
| 27,0 | – | —141,6 | — 97,0 | — 78,2 | — 63,2 | – |
| 20,7 | – | —130,6 | — 85,3 | — 67,0 | — 52,0 | – |
| 14,14 | —169,0 | —111,8 | — 67,1 | — 47,5 | — 36,8 | —16,6 |
| 7,23 | – | — 81,2 | — 43,3 | — 29,1 | — 17,5 | – |
| 5,82 | – | – | — 32,5 | — 19,5 | — 9,7 | – |
| 4,37 | – | — 50,5 | — 21,4 | — 10,3 | — 2,6 | – |
| 2,94 | – | — 29,6 | — 8,8 | — 2,3 | — 2,0 | – |
| 1,19 | – | — 6 | 1,8 | 4 | 6 | 7,8 |
| 0,89 | – | – | 3,8 | – | 7,0 | – |
| 0,59 | – | – | 4,3 | – | 7,1 | – |

*Variation du déplacement avec la fraction molaire.* — Les figures 2 et 3 montrent la variation de $\delta$ en fonction de la fraction molaire (f. m.) pour chaque température choisie. Sur chaque courbe on peut distinguer en gros trois régions : celle des f. m. élevées, de 1 à 0,3 environ, où $\delta$ varie relativement peu; celle des f. m. moyennes, de 0,3 à 0,03, où $\delta$ varie très vite, et celle des f. m. petites, entre 0,03 et 1, où $\delta$ varie à nouveau moins rapidement.

*Fractions molaires moyennes et élevées.* — Dans l'hypothèse où l'alcool s'associe selon un équilibre monomère-dimère ouvert de constante $K_1$, on est conduit pour $\delta$ à une expression de la forme

$$\delta = C\,\frac{Ba + 1 - \sqrt{-Ba^2 + 2Ba + 1}}{a} + \delta_0,$$

où $\delta_0$ est le déplacement pour $a = 0$ correspondant au monomère et

$$B = 4K_1, \qquad C = \frac{\delta_1}{2(1 + 4K_1)},$$

$\delta_1$ étant le déplacement du proton associé par rapport à celui du monomère.

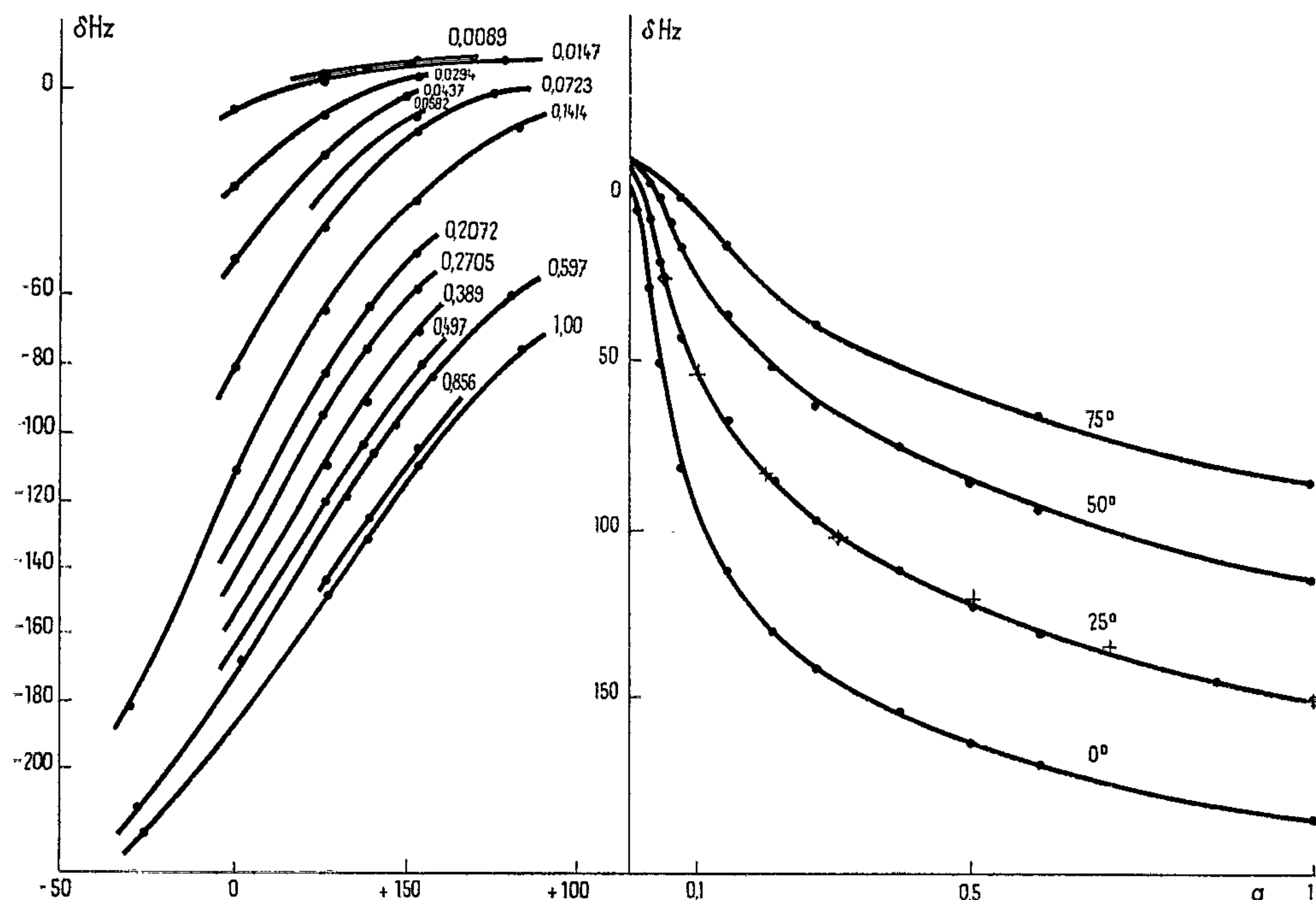



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Déplacement chimique δ en fonction de la température pour différentes fractions molaires.

Fig. 2. — Déplacement chimique δ en fonction de la fraction molaire pour différentes températures.

Pour un dimère fermé on aurait les mêmes expressions avec $2\delta_2$ à la place de $\delta_1$, $\delta_2$ étant le déplacement du proton associé par rapport à celui du monomère.

Si l'on suppose en plus de l'équilibre monomère dimère ouvert un équilibre dimère ouvert dimère fermé de constante $K_2$, on a encore une expression du même type pour $\delta$ avec

$$B = 4K_1(1 + K_2), \qquad C = \frac{\delta_1 + 2K_2\,\delta_2}{2[4K_1(1 + K_2) + 1](1 + K_2)}.$$

Si l'on suppose enfin qu'on a simultanément un équilibre monomère dimère ouvert et monomère dimère fermé, on a encore une expression du même type pour $\delta$ avec

$$B = 4(K_1 + K_2), \qquad C = \frac{K_1 \delta_1 + K_2 \delta_2}{2[4(K_1 + K_2) + 1](K_1 + K_2)}.$$

Les quatre hypothèses conduisant au même type d'équation, l'allure de la courbe expérimentale ne permettra donc pas de choisir entre elles. Pour les deux dernières, d'autre part, il n'est pas possible de tirer les quatre inconnues cherchées des deux paramètres fournis par l'expérience.

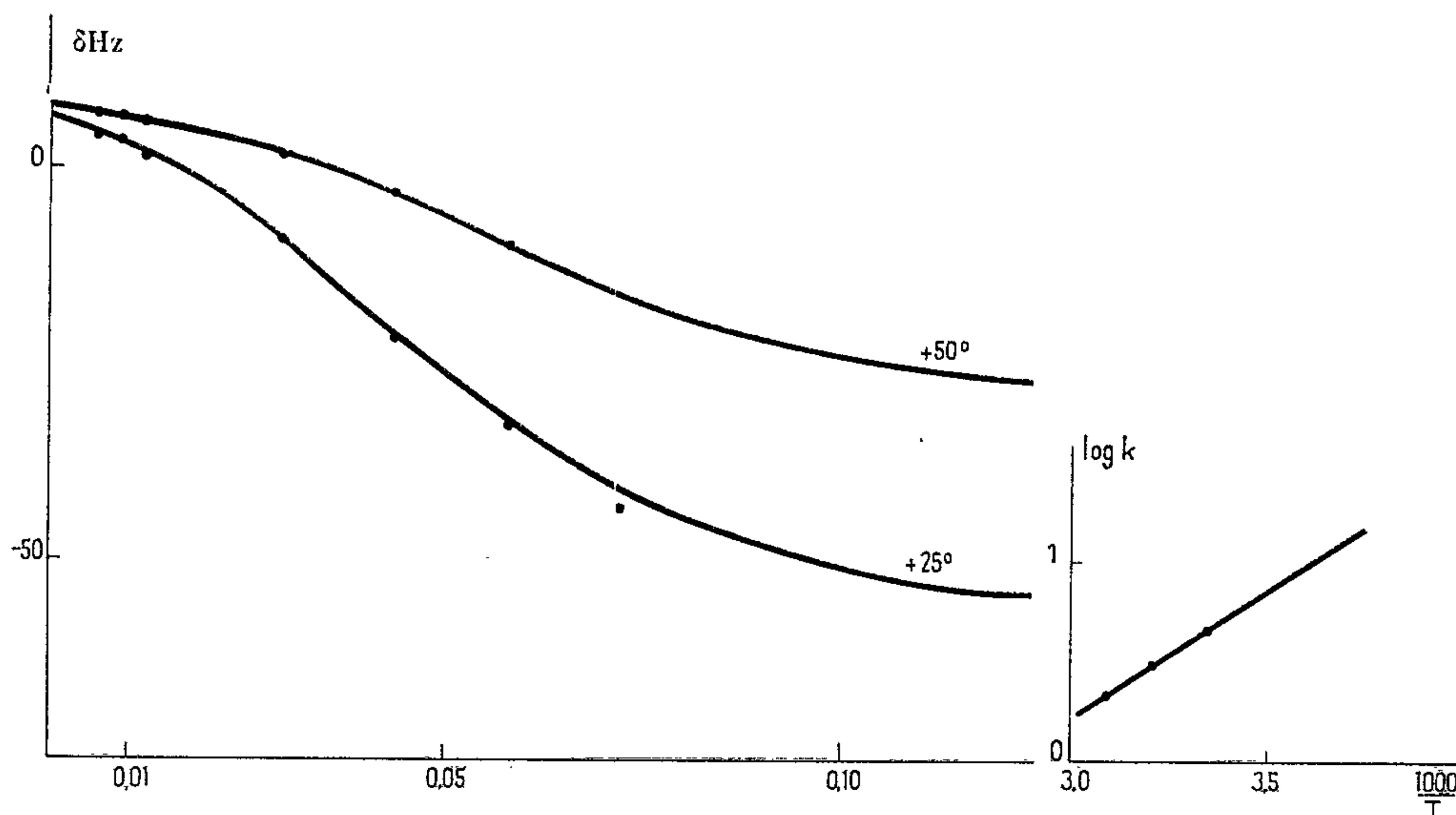



Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Déplacement chimique $\delta$ en fonction de la fraction molaire pour différentes températures.

Nous avons donc essayé de paramétrer les courbes dans l'hypothèse la plus simple, celle de l'équilibre monomère dimère ouvert. Les points choisis pour le paramétrage correspondent à $a = 1$, 0,3, 0,05.

Sur la courbe 25° nous avons représenté par des croix les points calculés à partir des valeurs trouvées pour B, C et $\delta_0$ : l'accord est satisfaisant pour les f. m. moyennes et un peu moins pour les f. m. élevées. On peut en conclure que le type d'équation donnant $\delta$ est une bonne approximation et qu'il existe donc vraisemblablement une forte proportion de dimères en solution. Nous avons fait le paramétrage pour les températures auxquelles nous avions des mesures suffisantes et trouvé les résultats suivants :

| Température (°C). | $K_1$. | $\delta_1(10^{-6})$. | $\delta_0(10^{-6})$. |
|---|---|---|---|
| 0 | 20,8 | 11,15 | 1,85 |
| 25 | 4,5 | 8,07 | 0,58 |
| 37,5 | 3,0 | 7,52 | 0,48 |
| 50 | 2,12 | 7,04 | 0,46 |

$\delta_1$ et $\delta_0$ devraient être pratiquement indépendants de la température : ceci est sensiblement vérifié, sauf pour la température de 0°, où du reste les mesures sont moins bonnes pour les faibles f. m. Le graphique 4 : log K en fonction de 1/T, montre également que les points correspondant à 25, 37,5 et 50° s'alignent très bien, ce qui permet d'évaluer l'enthalpie de la réaction supposée à $\Delta H = 5,8$ kcal.

*Fractions molaires faibles.* — Les courbes expérimentales pour 25 et 50°, les plus précises que nous ayons tracées, montrent un point d'inflexion au voisinage de $a = 0,05$ et se placent nettement au-dessous des courbes théoriques correspondant au paramétrage précédent et extrapolées dans ce domaine de concentrations (*voir* par exemple la croix correspondant à la courbe théorique 25° pour $a = 0$). Cette inflexion des courbes expérimentales peut être due en partie à la présence d'une petite fraction d'eau : le tétrachlorure de carbone en contenait 0,005 % et l'alcool 0,8 % au maximum, mais elle ne nous semble cependant pas douteuse. Elle a été trouvée également pour de nombreux autres alcools : méthanol [(1), (2)], éthanol [(2), (3)], isopropanol (2), T-butanol [(1), (3)].

La pente à l'origine de notre courbe à 25° est ainsi de $6,5.10^{-6}$ en accord avec celles mesurées à des températures voisines pour les plus encombrés de ces autres alcools cités : isopropanol, 6,67; T-butanol, 5,50. Les résultats du paramétrage précédent donneraient $36.10^{-6}$, valeur qu'on pourrait rapprocher de celle du méthanol : 15,8 et de l'éthanol : 35,5, mais qui correspondent à des alcools beaucoup moins encombrés.

Pour interpréter l'existence de ce point d'inflexion, il est nécessaire de faire intervenir un polymère supérieur, le plus vraisemblable étant le trimère. Un trimère seul donnerait une pente à l'origine nulle; on peut donc espérer rendre compte de l'ensemble des courbes en faisant intervenir essentiellement des dimères et des trimères. Nous nous proposons de développer ce point après avoir refait nos mesures dans le domaine des faibles fractions molaires à partir de produits mieux déshydratés pour préciser l'inflexion des courbes.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) M. SAUNDERS et J. B. HYNE, *J. Chem. Phys.*, 29, n° 6, 1958, p. 1319.

(2) J. C. DAVIS, K. S. PITZER et C. N. R. RAO, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 11, 1960, p. 1744.

(3) E. D. BECKER, U. LIDDEL et J. N. SHOOLERY, *J. Mol. Spectr.*, 2, n° 1, 1958.

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des régimes transitoires de la polarisation dynamique dans les liquides.* Note (*) de MM. **André P. Legrand, Jean Auvray** et **Jean Uebersfeld**, transmise par M. Louis Néel.

Mesure des temps d'établissement et de disparition de la polarisation dynamique, obtenue par double effet, des protons du benzène en contact avec un charbon paramagnétique. Ces temps sont trouvés égaux, ce qui confirme le rôle prédominant de la diffusion dans ces expériences.

L'étude du double effet sur les protons du benzène en interaction avec des substances paramagnétiques (charbons naturels traités) a permis de préciser la dépendance du coefficient d'augmentation de la polarisation en fonction de la puissance de pompage [(1), (2)]. Nous avons cherché à mettre en évidence le régime transitoire lors de l'établissement et de la coupure de la puissance de pompage.

*Méthode expérimentale.* — Le dispositif est de type classique (1). La puissance saturante est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire d'une cavité cylindrique excitée par un klystron. La bobine de résonance magnétique nucléaire est placée dans la cavité. Le détecteur de résonance magnétique est du type Robinson (3). Nous avons intercalé entre le klystron et la cavité un interrupteur hyperfréquence a deux diodes, bloquées et débloquées par une tension carrée et dont les caractéristiques sont les suivantes :

— atténuation dans le sens passant : 3 dB;
— atténuation dans le sens bloquant : 47 dB;
— temps de coupure : 5 μs;
— puissance maximale continue admissible à l'entrée : 2 W.

La puissance saturante est pulsée, par l'intermédiaire de ce dispositif, à une fréquence de 1 c/s à 40 kc/s, le rapport cyclique variant de 0 à 1.

En superposant au champ magnétique continu un champ de balayage petit, à la fréquence de 50 Hz, on peut observer la raie de résonance tous les 1/50 de seconde au cours du temps et suivre les variations de son intensité au cours du pompage.

*Résultats.* — Le signal de résonance magnétique nucléaire proportionnel à la polarisation est appliqué aux plaques de déflection verticales d'un oscillographe balayé en temps. On obtient alors des oscillogrammes qui donnent directement le temps de croissance ou temps de polarisation (*fig.* 1*a*) et le temps de décroissance (temps de relaxation) (*fig.* 1 *b*). Ces temps sont trouvés égaux et indépendants du champ de pompage contrairement à ce que prévoit la théorie élémentaire quand on néglige le phénomène de diffusion. (Étude des équations d'évolution des populations dans un système constitué par un spin nucléaire en interaction avec un spin électronique.) En fait nos résultats peuvent s'interpréter à l'aide du modèle suivant.

Soient :

— N molécules constituant le liquide au voisinage d'un centre;

— $N/\tau$ le flux de molécules, par unité de temps, venant au contact de la surface paramagnétique;

— $p_0$ la polarisation à l'équilibre thermodynamique;

— $p_D$ la polarisation maximale des noyaux des molécules absorbées sur la surface et qui peuvent être polarisées par double effet ([2]).

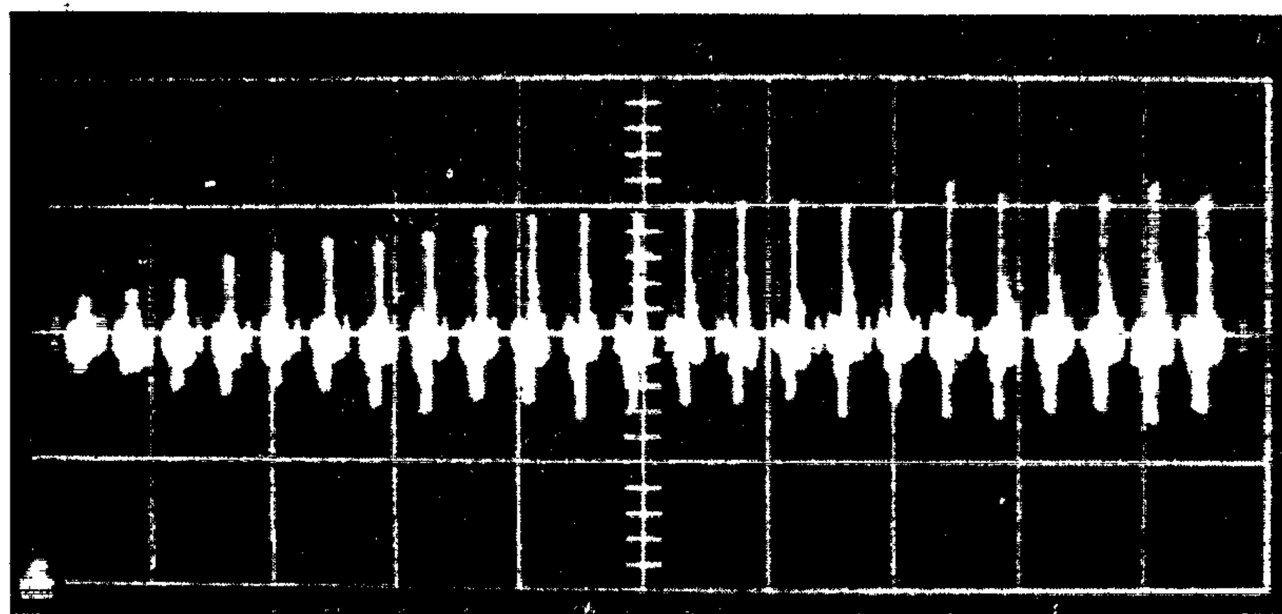


Fig. 1 *a*.

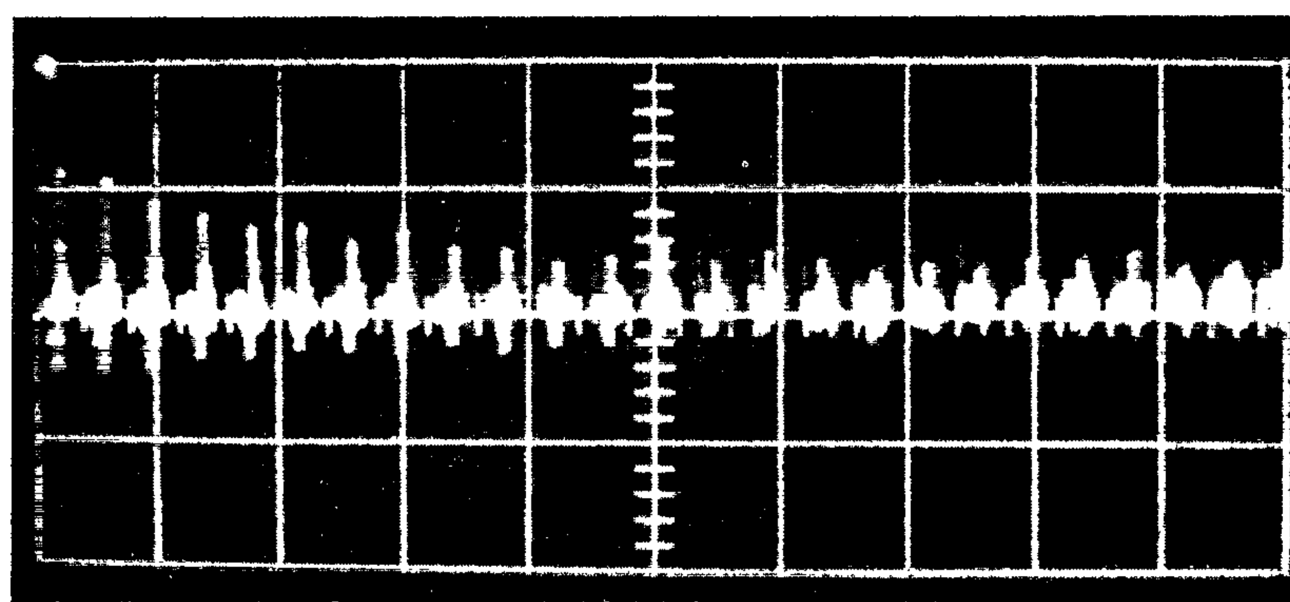


Fig. 1 *b*.
Échantillon de charbon Faulquemont 350° dégazé, en présence de benzène ($T_1$ = 100 ms).

Nous ferons les hypothèses suivantes :

— les temps de polarisation et de relaxation des protons au voisinage d'un centre sont courts par rapport à $\tau$;

— le liquide non absorbé est homogène;

— le temps de relaxation des protons du liquide proprement dit $T_{10}$ est long par rapport à $\tau$.

La polarisation des noyaux de la phase liquide résulte dans ces conditions des échanges avec la surface et l'on néglige la contribution de la relaxation propre du liquide.

L'équation différentielle pendant le pompage est

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{\tau}(p_D - p_0),$$

d'où l'on tire

$$p - p_0 = (p_D - p_0)\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right].$$

Pendant la phase de relaxation on trouve de même

$$p - p_0 = (p_D - p_0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

*Étude en régime pulsé.* — Lorsque la puissance de pompage est périodiquement établie puis annulée pendant des temps $a$ et $A - a$, petits devant $T_1$, on constate l'existence d'une polarisation moyenne dont la valeur est une fonction linéaire de $a/A$, donc proportionnelle à la puissance moyenne.

Le calcul montre alors que les constantes de temps de croissance et de décroissance de la polarisation dans ces conditions sont encore $\tau$ et que la polarisation moyenne obtenue est donnée par

$$\overline{p} - p_0 = (p_D - p_0)\frac{a}{A},$$

on écrit pour cela que dans le liquide la polarisation gagnée en présence de pompage est égale à celle perdue en absence de pompage.

Les résultats obtenus montrent :

— que le temps de relaxation global est de l'ordre de $\tau$, supposé plus court que $T_{1l}$ et plus long que $T_{1s}$ (temps de relaxation des protons adsorbés). Le temps $\tau$ limite l'influence de la surface comme source de relaxation. Ce résultat confirme le modèle de Torrey pour la diffusion rapide ([4]);

— que ce modèle de diffusion rapide implique l'égalité des temps de polarisation et de relaxation, ce qui est à comparer avec les résultats de V. I. Luscikov, A. A. Manenkov et Ju. Taran ([5]) effectués sur des solides (où la diffusion de spin est plus lente) montrant l'existence de deux temps de polarisation et de deux temps de relaxation.

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) M^me M. Jacubowiez, *Thèse*, Paris, 1961 (à paraître, *Ann. Phys.*).
([2]) J. L. Motchane, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 7, 1962).
([3]) F. N. H. Robinson, *J. Scient. Inst.*, 36, 1959, p. 481.
([4]) H. C. Torrey, J. Korringa, D. O. Seevers et J. Uebersfeld, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 1959, p. 418.
([5]) V. I. Luscikov, A. A. Manenkov et Ju. Taran, *Fiz. Tvërd. Tel.* (U. R. S. S.), 3, 1961, p. 3503.

(*Laboratoire de Résonance magnétique, Faculté des Sciences de Paris et École Supérieure de Physique et Chimie de Paris.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Influence de la structure hyperfine de l'atome mésique sur la capture des mésons $\mu$ par le lithium* 6. Note (*) de M. **Jean Delorme**, présentée par M. Francis Perrin.

Utilisant un hamiltonien effectif de capture du type (V — A) avec des termes de « renormalisation » et de « vitesse », nous avons calculé les probabilités de capture du méson $\mu^-$ dans les deux états hyperfins de l'atome mésique $^6$Li-$\mu$ lorsque l'état final est le niveau fondamental de $^6$He. Nous avons montré que la mesure des taux de capture peut fournir d'importantes informations sur la forme de l'interaction, en particulier sur l'existence du terme pseudoscalaire.

*Introduction.* — La capture du méson $\mu^-$ par les protons libres ($p + \mu^- \to n + \nu$) est décrite par l'amplitude de transition des interactions faibles sous la forme (V — A) avec les termes de renormalisation « pseudoscalaire » et de « magnétisme faible » (1). Les évaluations des taux de capture par les noyaux complexes nécessitent le passage à l'approximation non relativiste faute de connaissances suffisantes sur les fonctions d'onde nucléaires.

On obtient ainsi un hamiltonien « effectif » de capture $\mathcal{H}_{\text{eff}}$, qui joue le même rôle que l'hamiltonien perturbateur de la théorie ordinaire des perturbations. Pour les noyaux légers (Z < 15), on peut supposer que le méson $\mu$ est au repos dans la couche K de l'atome mésique. On a alors (2) :

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = \frac{1-\vec{\sigma}.\vec{\nu}}{2} \sum_{i=1}^{A} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)\tau_i^- \left( G_V + G_A\,\vec{\sigma}.\vec{\sigma}_i - G_P\,\vec{\sigma}.\vec{\nu}.\vec{\sigma}_i.\vec{\nu} - g_V\,\vec{\sigma}.\vec{\nu}\,\frac{\vec{\sigma}.\vec{p}_i}{m_p} - g_A\,\vec{\sigma}.\vec{\nu}\,\frac{\vec{\sigma}_i.\vec{p}_i}{m_p} \right)$$

au premier ordre en $p_i/m_p$ et avec les constantes de couplage effectives :

$$G_V = g_V\left(1+\frac{p_\nu}{2m_p}\right), \qquad G_A = g_A - (g_V + g_M)\frac{p_\nu}{2m_p}, \qquad G_P = (g_P - g_A - g_V - g_M)\frac{p_\nu}{2m_p}.$$

Les opérateurs affectés de l'indice $i$ agissent sur les coordonnées des nucléons, les opérateurs sans indice sur celles des leptons (méson $\mu$; neutrino), $\vec{p}_i$ et $\vec{r}_i$ sont les opérateurs impulsion et position du nucléon $i$, $\tau_i^-$ est l'opérateur de spin isobarique abaissant la charge du nucléon $i$, $\vec{\sigma}$ a pour composantes les matrices de Pauli, $\vec{\nu}$ est un vecteur unitaire dans la direction de l'impulsion du neutrino $\vec{p}_\nu = p_\nu\,\vec{\nu}$.

*Résultats.* — Nous avons utilisé cet hamiltonien pour calculer les probabilités de capture $\lambda_+$ et $\lambda_-$ dans les deux états hyperfins incohérents 3/2 et 1/2 de l'atome mésique $^6$Li-$\mu$, lorsque l'état final est le niveau fondamental de $^6$He. Ce dernier n'ayant pas d'états excités liés, cette transition peut être identifiée expérimentalement par la désintégration $\beta$ de $^6$He. Nous avons supposé que les deux noyaux sont décrits par le modèle des couches : cœur $\alpha$ + deux nucléons externes dans la couche $1p$. Par suite de la faible différence énergétique des niveaux fondamentaux (3,50 MeV) devant

l'énergie de liaison de la particule α, seuls les deux nucléons externes interviennent dans le processus. En notation spectroscopique ($^{2S+1}L_J$) les fonctions d'ondes s'écrivent [3] :

$$(\psi)_{^6Li} = a_1\,{}^3S_1 + a_2\,{}^1P_1 + a_3\,{}^3D_1, \qquad \text{avec} \quad |a_1|^2 \gg |a_2|^2 + |a_3|^2;$$
$$(\psi)_{^6He} = b_1\,{}^1S_0 + b_2\,{}^3P_0, \qquad \text{avec} \quad |b_1|^2 \gg |b_2|^2.$$

La conservation du moment angulaire et les règles de sélection permettent de prévoir que la plupart des captures proviennent de l'état hyperfin 1/2. En supposant que les fonctions d'onde radiales sont les fonctions propres du potentiel harmonique et en prenant pour le rayon de la couche $1p$ une valeur déduite des expériences de diffusion d'électrons rapides [4], soit $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 4{,}1$ fermis, on obtient

$$\lambda_+\left(\text{état hyperfin } \frac{3}{2}\right) = 8{,}16.10^{-12}\, m_p^5\, (2{,}4.10^{-6}\, G_A^2 - 3{,}5.10^{-3}\, G_A G_P + 0{,}125\, G_P^2 - 1{,}2.10^{-4}\, G_A g_A + 1{,}1.10^{-4}\, G_A g_V + 8{,}7.10^{-3}\, G_P g_A - 8{,}2.10^{-3} G_P g_V),$$

$$\lambda_-\left(\text{état hyperfin } \frac{1}{2}\right) = 8{,}16.10^{-12}\, m_p^5\, (1{,}104\, G_A^2 - 0{,}742\, G_A G_P + 0{,}125\, G_P^2 - 0{,}026\, G_A g_A - 0{,}049\, G_A g_V + 8{,}7.10^{-3}\, G_P g_A + 0{,}016\, G_P g_V).$$

Ces résultats sont malheureusement très sensibles à la valeur de $\langle r^2 \rangle^{1/2}$. Or, ce dernier n'est pas donné directement par l'expérience et son évaluation comporte une assez grande imprécision. Toutefois, on peut éliminer presque totalement cette incertitude en remarquant que la rapport $\lambda_-/\lambda_+$ est pratiquement indépendant du rayon choisi.

Si la théorie de l'universalité des interactions faibles est correcte, nous pouvons prendre pour $g_V$ et $g_A$ les valeurs utilisées en désintégration β à de faibles corrections près [2], c'est-à-dire $g_V = 1{,}01.10^{-5}\, m_p^{-2}$ et $g_A/g_V = -1{,}20$. Les évaluations théoriques [1] de $g_p$ et $g_M$ donnent : $g_p = \mp 8 g_A$ et $g_M = 3{,}71\, g_V$ si la théorie de la conservation du courant vectoriel est correcte [5].

En supposant successivement :

$$g_p = -8 g_A, \qquad g_p = 0, \qquad g_p = 8 g_A,$$
$$g_M = 3{,}71\, g_V, \qquad g_M = 0,$$

nous obtenons pour $\lambda_-/\lambda_+$ les valeurs suivantes :

| | $g_p$. | | |
|---|---|---|---|
| $g_M$. | $-8\,g_A$. | 0. | $+8\,g_A$. |
| $3{,}71\,g_V$ ................ | 336 | 342 | 23,5 |
| 0 ...................... | 82,6 | ∞ | 33,7 |

On constate l'importance de l'effet hyperfin dans le $^6$Li : seul l'hydrogène présente un effet aussi considérable. Nous voyons également que $\lambda_-/\lambda_+$ est très sensible à l'existence des termes de renormalisation en $g_p$ et $g_M$. La précision de notre estimation est suffisante pour qu'on puisse obtenir des renseignements intéressants sur la forme de l'interaction responsable

de la capture du méson $\mu$, particulièrement sur le terme pseudo-scalaire d'où provient la partie principale de $\lambda_+$. Malheureusement $\lambda_+$ est très faible devant la probabilité de désintégration du méson $\mu$. En adoptant pour $g_M$ et $g_p$ les valeurs les plus probables théoriquement, soit $g_p = 8\, g_A$ et $g_M = 3{,}71\, g_V$, on obtient

$$\lambda_+ = 82{,}6 \text{ par seconde}, \qquad \lambda_- = 1942 \text{ par seconde},$$

ce qui correspond à une capture pour 5 000 désintégrations pour l'état 3/2 et à une capture pour 230 désintégrations pour l'état 1/2. La mesure de $\lambda_+$ serait très difficile avec les techniques expérimentales actuelles. D'autre part l'intérêt de notre calcul repose sur la possibilité de mesurer séparément $\lambda_+$ et $\lambda_-$ donc de dépeupler l'un ou l'autre des états hyperfins. Une autre application de ce calcul serait, une fois déterminée la forme de l'interaction, de détecter les déviations des fonctions d'onde du $^6$Li et du $^6$He par rapport au modèle des couches.

(*) Séance du 1er avril 1963.


(1) GOLDBERGER et TREIMAN, *Phys. Rev.*, 111, 1958, p. 355.
(2) FUJII et PRIMAKOFF, *Nuov. Cim.*, 12, 1959, p. 327.
(3) ADKINS et BRENNAN, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 706.
(4) UBERALL, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 218.
(5) FEYNMANN et GELLMANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193.


(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et de divers oxydes dissous dans le fluorure de lithium fondu.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mlle **Denise Tanné**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'oxyde noir de cobalt ou le sesquioxyde de cobalt ajoutés à une solution de $Cr F_3$ dans $Li F$ donnent ou bien du $Cr_2 O_3$ si $Cr F_3$ est en excès ou bien du $Co Cr_2 O_4$ si l'oxyde de cobalt est en excès, avec dans ce dernier cas du CoO. $Co_3O_4$, dans les mêmes conditions donne toujours $Co Cr_2O_4$ et $Co_3 O_4$ si celui-ci est en excès. $\beta$-$Al_2 O_3$, 3 $H_2 O$, donne, avec une solution de $Cr F_3$ dans $Li F$ du $Cr_2 O_3$ et, si l'alumine est en excès, du corindon. $Fe_3 O_4$ ou Ca O ajoutés en défaut à une solution de $Cr F_3$ dans Li F donnent du $Cr_2 O_3$. $Fe_2 O_3$ dans les mêmes conditions donne une solution solide ($Cr_2 O_3$, $x$-$Fe_2 O_3$).

1. Pour établir un radiogramme de poudre (méthode Debye-Scherrer) de référence du chromite de cobalt, nous avons préparé ce corps par la méthode de Gerber [1] : action du bichromate de potassium sur le chlorure de cobalt. Les raies obtenues sur le radiogramme de la poudre obtenue sont bien celles qui sont déjà répertoriées [2].

2. La dissolution du fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu a déjà été étudiée [3]. L'oxyde noir de cobalt des Établissements Prolabo est un mélange d'oxydes tout comme le sesquioxyde de cobalt [4]. Si l'on ajoute cet oxyde noir à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, nous obtenons des résultats différents suivant les proportions relatives de fluorure de chrome et d'oxyde :

— si le fluorure de chrome est en excès, les radiogrammes de poudre nous ont permis d'identifier le sesquioxyde de chrome, le chromite de cobalt et l'oxyde noir initial;

— pour des poids égaux de fluorure de chrome et d'oxyde noir, nous obtenons le chromite de cobalt, le fluorure de cobalt $CoF_3$ et l'oxyde noir;

— enfin avec un excès d'oxyde nous obtenons le chromite de cobalt et les raies intenses du protoxyde de cobalt.

3. Les mêmes expériences ont été refaites avec de l'oxyde salin de cobalt préparé par chauffage à l'air à 480°C du carbonate de cobalt [5]. Dans toutes ces expériences, nous avons toujours retrouvé du chromite et de l'oxyde salin de cobalt mais pas de sesquioxyde de chrome.

4. L'alumine hydratée $\beta$-$Al_2O_3$, 3 $H_2O$ [6] ajoutée en diverses proportions à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu nous donne les résultats suivants :

— si le fluorure de chrome est en excès, nous obtenons un précipité de sesquioxyde de chrome et le bain contient encore du fluorure de chrome;

— si l'alumine est en excès, on a un précipité de sesquioxyde de chrome, et l'alumine se retrouve sous forme de corindon.

5. Nous avons ensuite introduit, dans une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, divers oxydes de fer : le sesquioxyde de

fer, l'oxyde noir technique des Établissements Prolabo (c'est un mélange d'oxyde salin $Fe_3O_4$ et de protoxyde FeO) puis de l'oxyde magnétique $Fe_3O_4$ préparé d'après un procédé signalé dans la littérature [7]. Les oxydes de fer, quels qu'ils soient, réapparaissent toujours dans les expériences réalisées. Seul l'oxyde magnétique nous a permis d'obtenir du sesquioxyde de chrome isolé lorsque la proportion de $Fe_3O_4$ ajoutée était suffisamment faible. Il semble d'ailleurs dans ce cas, que le sesquioxyde de chrome formé ne soit pas plus abondant que dans le cas où le fluorure de chrome est seul dissous dans le fluorure de lithium : nous ne pouvons donc pas dire qu'il y ait eu attaque effective du fluorure de chrome par l'oxyde salin de fer. Dans le cas du sesquioxyde de fer, nous obtenons la solution solide ($Cr_2O_3$, $x$-$FeO_3$) et du sesquioxyde de fer, comme dans le cas où le solvant est le fluorure de sodium [8].

6. La chaux vive CaO, a été ensuite introduite dans une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu :

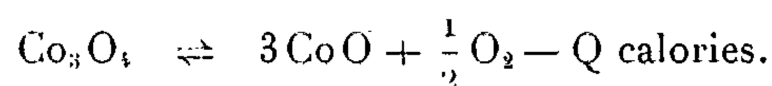
— si le fluorure de chrome est en excès, on obtient un précipité vert de sesquioxyde de chrome;

— pour toutes les concentrations où le fluorure de chrome n'est plus en excès, le ou les corps formés n'ont pas pu être identifiés avec des corps connus et repertoriés [2].

De ces expériences, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

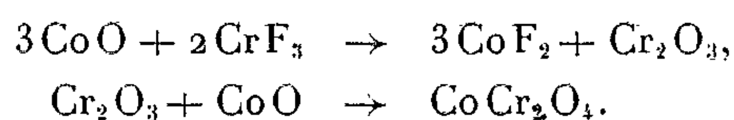
1. Lorsqu'on ajoute de l'oxyde noir ou de l'oxyde salin de cobalt à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, on obtient parfois le sesquioxyde de chrome (seulement dans le cas de l'oxyde noir et quand le fluorure de chrome est en excès), toujours du chromite de cobalt et, en plus ou moins grande quantité, l'oxyde initial. On retrouve aussi du fluorure de cobalt trivalent $CoF_3$ si le bain n'a pas été lavé à l'acide chlorhydrique.

Le fait de ne pas retrouver de sesquioxyde de chrome dans le cas de l'oxyde salin de cobalt peut s'expliquer de la façon suivante. A 900°C commence à se produire l'équilibre :



$$Co_3O_4 \rightleftharpoons 3\,CoO + \frac{1}{2}O_2 - Q \text{ calories.}$$

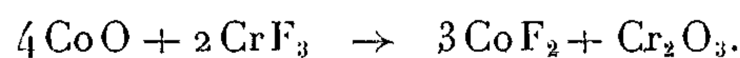
et cette température est celle atteinte dans le four. Nous pouvons peut-être supposer que l'oxyde cobalteux qui apparaît réagit sur le fluorure de chrome selon le schéma habituel [9] :



$$3\,CoO + 2\,CrF_3 \rightarrow 3\,CoF_2 + Cr_2O_3,$$
$$Cr_2O_3 + CoO \rightarrow CoCr_2O_4.$$

La première de ces deux réactions, si elle se produit, entraîne un déplacement de l'équilibre entre l'oxyde salin et le protoxyde de cobalt vers la droite et nous permet d'obtenir un excès de protoxyde de cobalt qui réagit

sur le sesquioxyde de chrome formé. Mais puisque dans ce cas on ne peut obtenir de sesquioxyde de chrome libre, on peut tout aussi bien écrire :



$$4\,CoO + 2\,CrF_3 \rightarrow 3\,CoF_2 + Cr_2O_3.$$

2. L'alumine $\beta$-$Al_2O_3$, 3 $H_2O$, se transforme en corindon dans le fluorure de lithium fondu. Ajoutée à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, elle précipite du sesquioxyde de chrome.

3. Les oxydes de fer salin, $Fe_3O_4$, ou oxyde noir (mélange d'oxyde salin et de protoxyde) ne semblent avoir aucune action sur les solutions de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu. Par contre, le sesquioxyde de fer nous a conduit à la formation de la solution solide ($Cr_2O_3$, $x$-$Fe_2O_3$), de sorte qu'on peut écrire, dans ce cas :



$$2\,CrF_3 + (1 + x)\,Fe_2O_3 \rightarrow 2\,FeF_3 + (Cr_2O_3,\ x\,Fe_2O_3).$$

4. L'oxyde de calcium introduit dans une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de lithium fondu, et si le fluorure de chrome est en excès par rapport à la chaux, donne un précipité de sesquioxyde de chrome, de sorte qu'on peut écrire dans ce cas :



$$2\,CrF_3 + 3\,CaO \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,CaF_2.$$

Le ou les corps formés quand l'oxyde de calcium est en excès n'ont pu être identifiés.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) GERBER, *Bull. Soc. Chim.*, 27, 1877, p. 433.
(2) *Index to the X-Rays Powder Data File*, A.S.T.M., 1959.
(3) P. MERGAULT et R. JACOUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.
(4) P. MERGAULT et A. PINCET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 130.
(5) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, X, Masson, Paris, 1934.
(6) P. MERGAULT et J. MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3060.
(7) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, IX, Masson, Paris, 1934.
(8) P. MERGAULT et P. LAIZEAU, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3403.
(9) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des travaux d'extraction électronique. Modification de la méthode de l'électrode vibrante.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Beaufils**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode de l'électrode vibrante dont le principe est rappelé ci-dessous permet de mesurer la différence de potentiel de contact V (ou potentiel de Volta) entre deux surfaces. Si $W_1$ et $W_2$ sont les travaux d'extraction des deux surfaces, $e$ la charge de l'électrode. On a $V = e(W_2 - W_1)$. Pour mesurer $W_2$ par cette méthode on doit donc mesurer V et connaître $W_1$. $W_1$ sera le travail d'extraction de l'électrode de référence, il devra être constant ou au moins connu exactement en fonction des conditions de température, pression, composition de l'atmosphère en présence.

Il est peu probable qu'existe une surface pouvant servir d'électrode de référence en toutes circonstances. En effet on sait que le travail d'extraction dépend beaucoup des conditions précitées, que ses variations peuvent être lentes, ce qui produit un effet de mémoire excluant la reproductibilité. L'électrode de référence sera soit une surface recouverte d'un absorbat fortement lié (ce qui correspond en catalyse à l'empoisonnement), soit une surface dont toutes les valences superficielles sont saturées. Le platine et l'or sont des électrodes du premier type : quand on élève la température, les poisons sont désorbés et le travail d'extraction modifié irréversiblement. Le téflon est une surface du second type, mais se décompose vers 250°C. On ne dispose donc d'électrodes stables qu'à température ambiante. L'appareil décrit permet d'utiliser comme électrode de référence une telle électrode maintenue froide, la température de l'électrode à étudier pouvant varier entre l'ambiante et 500°C.

L'examen du schéma de l'appareil classique (*fig.* 1) montre qu'il ne peut être utilisé dans ces conditions. Les deux surfaces à comparer forment les armatures d'un condensateur vibrant chargé sous une tension $V + V'$ (V, différence de potentiel de contact; $V'$, tension réglable).

La capacité du condensateur vibrant varie périodiquement, il en résulte des variations de la charge de même fréquence, donc un courant alternatif qui crée dans R une chute de tension qu'on amplifie. On ajuste $V'$ pour annuler le signal ainsi obtenu, alors $V = -V'$.

La réalisation du montage impose certaines conditions, en particulier : $R \geqq 10^9\ \Omega$, distance entre les électrodes inférieure à 1 mm.

Si l'on veut chauffer l'une des électrodes et refroidir l'autre dans ces conditions, il faut fournir à l'une et retirer à l'autre une puissance importante. Il est alors très difficile de maintenir entre les deux un isolement de $10^9\ \Omega$.

On a donc réalisé un montage formé de deux condensateurs vibrants (*fig.* 2).

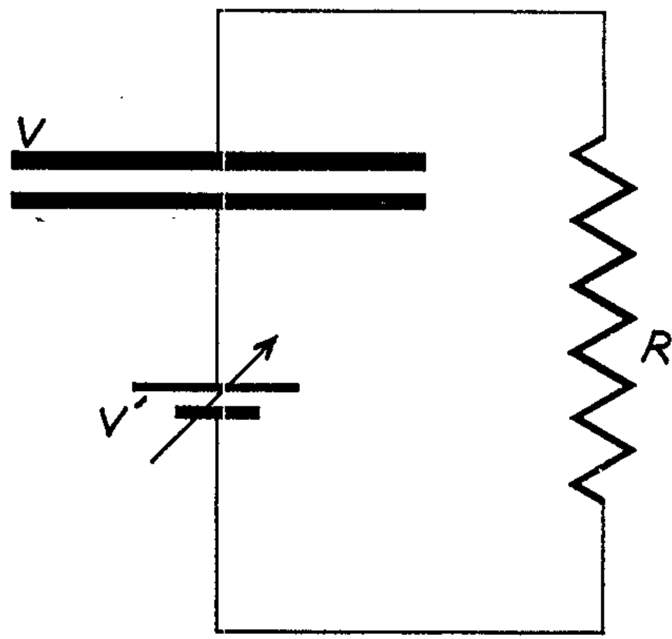



Fig. 1.

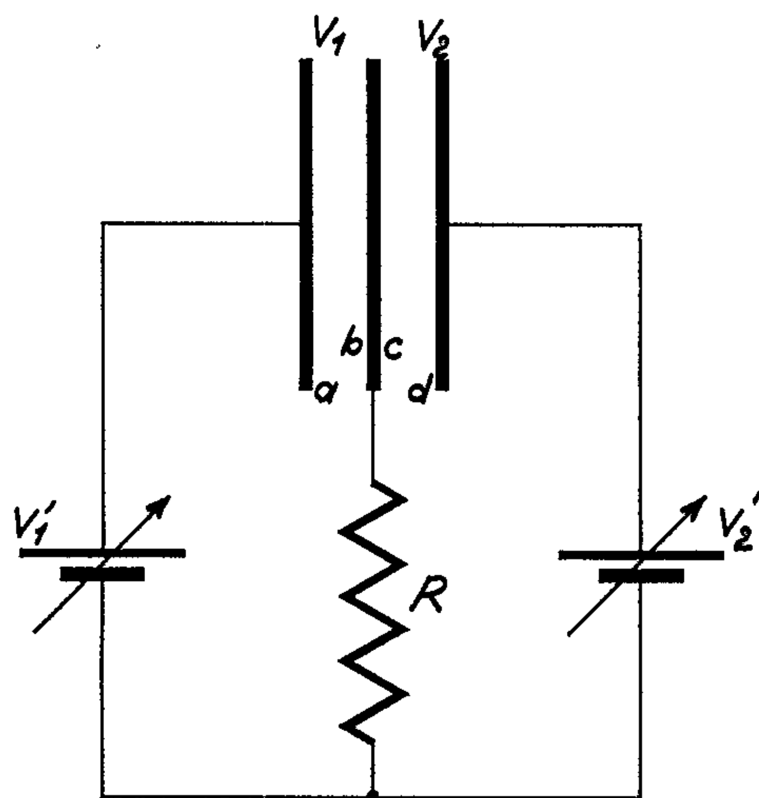



Fig. 2.

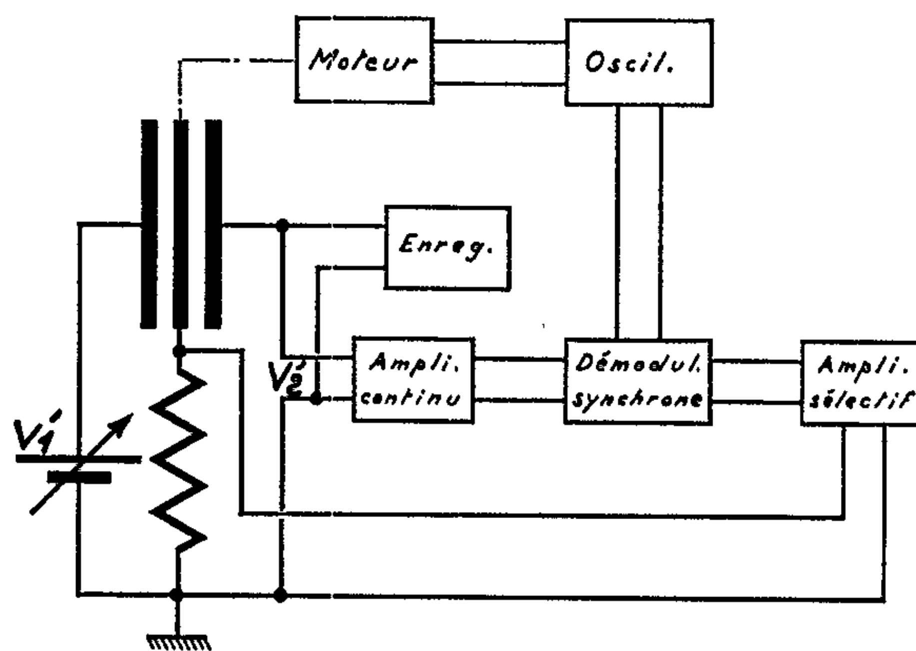



Fig. 3.

La capacité $C_1$ formée des surfaces *a* et *b* est chargée sous la tension $V_1 + V'_1$.

La capacité $C_2$ formée des surfaces *c* et *d* est chargée sous la tension $V_2 + V'_2$.

$V_1$, $V_2$, potentiels de Volta;

$V'_1$, $V'_2$, tensions réglables extérieurement.

Quand $C_1$ croît $C_2$ décroît et le courant *i* qui en résulte passe dans la résistance R :

$$i = k_1 (V_1 + V'_1) - k_2 (V_2 + V'_2).$$

Si le montage est symétrique $k_1 = k_2$ et quand $i = 0$ on mesure

$$V_1 - V_2 = V'_2 - V'_1.$$

Si $-e\,V a$, $-e\,V b$, $-e\,V c$, $-e\,V d$ sont les travaux d'extraction de *a*, *b*, *c*, *d* :

$$V_1 - V_2 = V a - V b + V c - V d.$$

Si l'électrode $b - c$ est assez mince pour que ses deux faces soient à la même température,

$$V_b = V_c \quad \text{et} \quad V_1 - V_2 = V_a - V_d.$$

On mesure donc le potentiel de Volta du système *a-d*, mais cette fois les isolements de *a* et *d* par rapport à la masse peuvent être médiocres. On peut chauffer *d* et refroidir *a*.

*Détails expérimentaux.* — Un appareil fonctionnant à pression atmosphérique a été réalisé, entièrement en métal pour éliminer tout champ électrique parasite.

La surface chaude *d* peut être portée à 500°C, la surface de référence *a* est alors à 60°C. Les températures de *a* et *d* sont mesurées par thermocouples L'électrode vibrante *b-c* est une feuille d'or d'épaisseur 0,05 mm. Les vibrations de cette électrode sont produites par un moteur de haut-parleur à une fréquence égale à la fréquence de résonance de l'ensemble mobile, 120 Hz.

Le réglage final de symétrie du montage est réalisé en modifiant la position moyenne de l'électrode vibrante. On y parvient en envoyant un courant continu convenable dans la bobine mobile du haut-parleur. Lorsque la symétrie est parfaite, $V'_1 - V'_2$ à l'équilibre est indépendant de $V'_1$. Ce réglage doit être retouché quand la température varie.

Le montage électronique est à peu près le même que dans le montage classique (*fig.* 3). La tension aux bornes de R est amplifiée dans un tube EF 86 sous chauffé, dans un amplificateur sélectif AOIP, redressée par un démodulateur synchrone suivi d'un ampli continu. La tension obtenue constitue $V'_2$

$$V'_2 = G (V_1 - V_2 + V'_1 - V'_2),$$

d'où

$$V'_2 = \frac{G}{G+1}(V_1 - V_2 + V'_1) \simeq V_1 - V_2 + V'_1 \qquad (G = 100 \text{ à } 200 \text{ suivant les réglages}).$$

On enregistre $V'_2$.

On peut ainsi contrôler la stabilité d'une électrode à $\pm$ 2 mV près.

(*) Séance du 17 avril 1963.

*(Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lille,*
103, *rue Barthélemy-Delespaul*
et *Fonds de Développement de la Délégation générale*
*à la Recherche scientifique et technique,*
*Comité de Conversion des Énergies.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation de dislocations dissociées dans un alliage fer-nickel.* Note (*) de MM. **Michel Fayard** et **François Béhot**, transmise par M. Georges Chaudron.

Des défauts d'empilement et des parois d'antiphase sont mis en évidence en Microscopie électronique par transmission, dans un alliage de composition $FeNi_3$.

Un alliage de composition voisine de $FeNi_3$ a été préparé par fusion et coulé sous vide par chauffage par induction dans un creuset d'alumine. Les deux métaux avaient été purifiés par électrolyse. Le lingot a été laminé, jusqu'à une épaisseur de 0,1 mm environ. Les différents recuits subis par les échantillons ont été effectués sous hydrogène. Sans entrer dans les détails de l'étude de cet alliage, qui vise à préciser les mécanismes de transformation ordre-désordre, de recristallisation et de polygonisation, nous voudrions souligner ici la propriété qu'il a de présenter des tensions superficielles de défaut d'empilement et de paroi d'antiphase, assez faibles.

Nous avons observé au microscope électronique, par transmission (100 kV), des échantillons amincis électrolytiquement au moyen d'un bain acétochromique ([1]). Nous avons pu noter, pour des traitements divers subis par nos alliages, deux types de dissociation des dislocations dont nous donnons quelques exemples.

Ainsi, la figure 1 montre un alliage en cours de recristallisation vers 485°C, c'est-à-dire au-dessous de la température critique de transformation ordre-



Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Fig. 1. — Défauts d'empilement dans un alliage en cours de recristallisation orienté pour le contraste des dislocations (*a*), ou de défaut lui-même (*b*).

désordre (505°C). Les défauts d'empilement qu'on y voit sont, au moins en partie, superposés, ce qui complique le système de franges de la plage 1(*b*).



Fig. 2.

Fig. 2. — Dislocations dissociées dans un alliage ordonné écroui de 3 % par traction.



Fig. 3.

Fig. 3. — Dislocations de surstructure dans un alliage ordonné écroui de 5 % par traction.

Nous n'avons pu mettre en évidence dans cet alliage des raies de surstructure dans le spectre de diffraction de rayons X. Les parties recristallisées sont d'ailleurs très peu développées après 8 jours de recuit. L'affir-

mation de Vidoz, Lazarevic et Cahn ([2]) qu'un alliage fortement écroui recuit juste au-dessous de sa température critique s'ordonne et ne cristallise pas semble en contradiction avec nos premiers résultats sur la recristallisation.

Nous avons aussi observé des défauts d'empilement dans des alliages écrouis par traction. D'autres semblent apparaître sous le faisceau du microscope électronique.

La figure 2 montre des dislocations de surstructure dans un alliage ordonné par 8 jours de recuit dans le domaine d'équilibre des phases ordonnées et désordonnées. Les raies de surstructure dans le spectre de diffraction X ont été mises en évidence très nettement. On peut noter, comme dans le cas de $Ni_3Mn$ incomplètement ordonné ([3]) que la distance entre les demi-dislocations n'est pas constante.

Il est assez fréquent que les empilements de dislocations soient moins nets dans un alliage ordonné que dans un désordonné. La figure 3 montre un aspect caractéristique des dislocations obtenues avec un écrouissage par traction plus important (5 %). Les parois d'antiphase ne présentent pas de contraste de franges car le fer et le nickel ont des facteurs de diffusion des électrons très voisins.

D'autre part, bien que nous ayons pu observer en même temps des défauts d'empilement et des parois d'antiphase, nous n'avons encore jamais observé leur « combinaison » suivant, par exemple, un modèle développé par Marcinkowski ([4]).

(*) Séance du 8 avril 1963.

([1]) R. M. Fisher et A. Szirmae, *Symposium on Electron Metallography*, A. S. T. M., S. T. P., 262, 1959, p. 103.

([2]) A. E. Vidoz, D. P. Lazarevic et R. W. Cahn, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 17 à 33.

([3]) M. J. Marcinkowski et D. S. Miller, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 871-893.

([4]) M. J. Marcinkowski, N. Brown et R. M. Fisher, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 129-137.

(*Centre d'Études de Chimie Métallurgique. C. N. R. S., 15, rue G. Urbain, Vitry-Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la nucléation des solutions aqueuses sursaturées de saccharose par viscosimétrie.* Note (*) de MM. **Nicolas Tikhomiroff**, **Georges Pidoux** et **Roger Filippi**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons constaté, au cours de notre étude, que la viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose variait avec l'âge des solutions sans qu'intervienne aucune modification dans leur concentration globale ni dans leur température pouvant agir d'une façon appréciable sur la viscosité de la solution à l'équilibre.

Ces variations se produisent dans un domaine bien déterminé de concentrations correspondant aux fortes viscosités, traduisant la sursaturation du milieu. Nous pensons que le phénomène observé et son interprétation est valable d'une façon générale pour toute solution sursaturée.

A. *Préparation des solutions.* — Les solutions sont préparées à des températures nettement plus élevées que celles auxquelles elles sont utilisées. Au moment de leur préparation, les solutions sont sous-saturées; elles deviennent sursaturées lors de leur utilisation. A titre d'exemple, pour obtenir une sursaturation de 1,6 à 20°C, les solutions sont préparées à 90°C. Elles sont maintenues dans cet état de sous-saturation à température élevée pendant 3 h, sous agitation, pour obtenir une dissolution complète exempte de tout nucléus préexistant. Ces solutions sont ensuite refroidies, toujours de la même façon, afin de présenter au moment de leur utilisation les mêmes « antécédents ».

Les solutions sont ensuite introduites dans le viscosimètre (nous avons utilisé un viscosimètre à mobile tournant) où la température est maintenue constante par un dispositif à thermostat. La température au sein des solutions est vérifiée d'une manière continue à l'aide d'un thermomètre.

Les solutions obtenues suivant ce mode de préparation sont limpides, incolores et exemptes de sucres réducteurs.

B. *Résultats enregistrés.* — L'objet de notre recherche était de suivre dans le temps l'évolution des solutions aqueuses sursaturées de saccharose. A cet effet, deux séries de mesures ont été réalisées.

1° Au cours de la première série, la viscosité était mesurée d'une façon continue sur la même solution contenue dans le viscosimètre.

2° Au cours de la deuxième série, la viscosité était mesurée sur des prélèvements successifs des solutions évoluant dans le temps.

Ces deux modes opératoires diffèrent essentiellement par le fait que dans le premier cas l'évolution des solutions subit une perturbation venant de l'extérieur, tandis qu'au cours de la deuxième série de mesures, les solutions évoluent librement.

L'expérience a montré que l'allure du phénomène enregistré est la même dans les deux cas : les solutions au cours de leur évolution passent par les mêmes étapes, seule la vitesse de cette évolution varie : elle est beaucoup plus grande dans le premier cas.

Nous avons étudié une série de solutions dont le degré de sursaturation a varié de 1,1 à 1,6. Nous avons également utilisé des solutions saturées obtenues en laissant cristalliser les solutions sursaturées. Les différentes courbes obtenues sont représentées sur la figure 1.

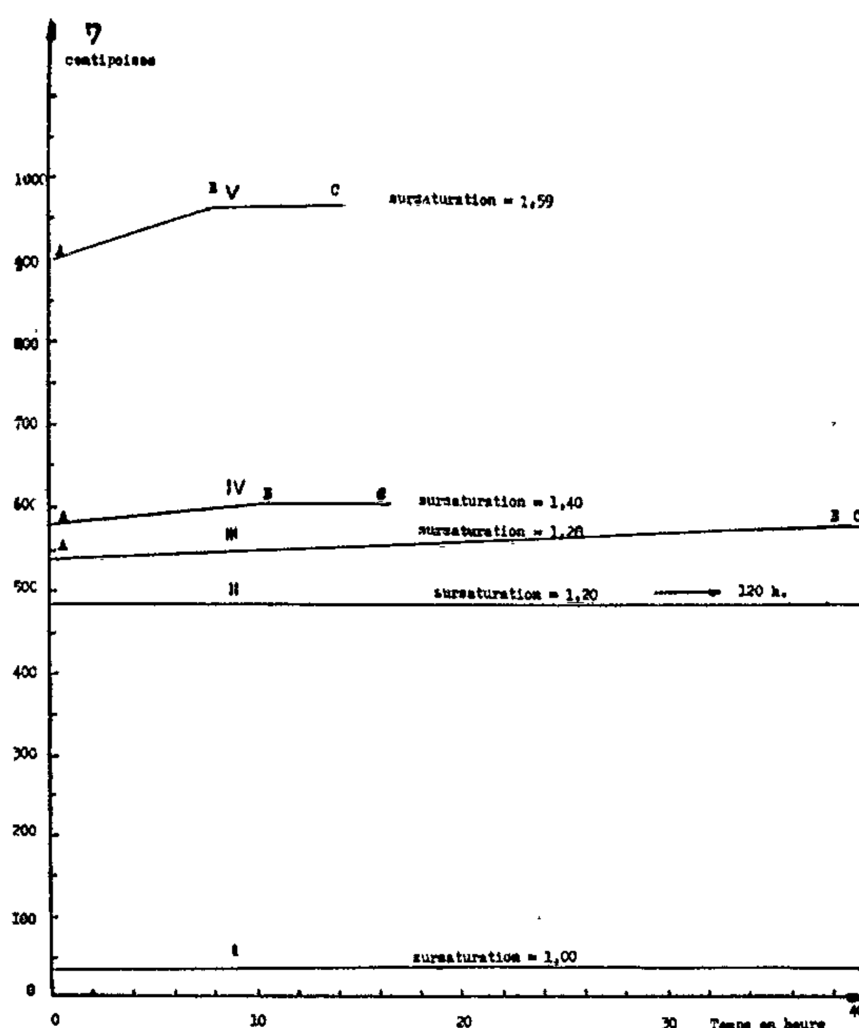



Fig. 1. — Viscosité des solutions aqueuses sursaturées de saccharose en fonction de leur âge.

L'examen du faisceau de courbes fait apparaître l'existence de deux catégories de solutions : Celles dont la viscosité reste constante et celles dont la viscosité varie avec le temps. La transition entre ces deux catégories est assurée par des solutions possédant des sursaturations de l'ordre de 1,2.

Les solutions ayant des sursaturations inférieures ou égales à 1,2 ne présentent pas de variations de viscosité ou du moins aucune variation n'a été décelée pendant nos expériences qui ont duré, dans le cas de ces solutions, 120 h (*fig.* 1, II).

Les solutions ayant des sursaturations supérieures à 1,2 se comportent différemment. Leur viscosité commence par croître : portions AB des courbes III, IV et V de la figure 1, puis brusquement devient constante : portions BC des mêmes courbes.

Nos mesures de viscosité ont été interrompues lorsque la cristallisation dans la solution était devenue par trop importante; parce que les mesures étaient faussées par la présence des cristaux.

Dans les conditions de nos expériences, le point B se situe à des niveaux de viscosité nettement différents selon la sursaturation et l'on observe que ce point est d'autant plus éloigné de l'origine des temps que la sursaturation est plus faible.

L'étude des coordonnées des points B fera l'objet d'un travail particulier.

La courbe I correspond, à des solutions saturées : la viscosité a été vérifiée pendant plusieurs semaines, elle n'a jamais varié.

C. *Interprétation des résultats.* — L'interprétation de ces résultats, pris isolément, est difficile, mais elle peut se faire en tenant compte de l'ensemble des résultats enregistrés au cours de nos recherches.

En effet, dans une Note précédente ([1]), nous avons mis en évidence, en utilisant la chromatographie sur papier, la variation du coefficient de diffusion D, dans le papier, des solutions sursaturées de saccharose.

Ce coefficient est une fonction inverse de la viscosité.

Une augmentation de cette dernière doit provoquer une diminution du coefficient D.

C'est ce qui a été constaté au cours de nos recherches.

D'autre part, le point B des courbes de viscosités correspond à la valeur minimale du coefficient de diffusion D des taches internes obtenues lors de l'étude des solutions aqueuses sursaturées de saccharose par chromatographie sur papier.

Nous pouvons dire, dans ces conditions, que le point B définit la durée de la période d'induction de la solution et qu'il correspond au début de la période de cristallisation.

La partie AB des graphiques traduit une évolution qui se produit au cours du travail préliminaire d'organisation des molécules, que nous nommons précristallisation.

Nous nous proposons dans une prochaine publication de faire l'étude théorique des phénomènes que nous venons de décrire.

(*) Séance du 1er avril 1963.

([1]) N. Tikhomiroff, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1944.

(*Institut de Microcalorimètre et Thermogenèse, 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermogenèse de mouillage de fibres cellulosiques dans l'eau et le méthanol.* Note (*) de MM. **Edward Balcerzyk** [1], **Pierre Boivinet**, **Édouard Calvet** et **Kazimierz Hempel** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons ici une étude préliminaire de la cinétique de mouillage par l'eau et le méthanol d'un certain nombre d'échantillons, avec un essai d'application à la sélection des pâtes cellulosiques destinées à la fabrication de fibres de viscose. Nous avons également étudié l'influence de certains traitements, mercerisation, étirage, chauffage, etc., sur les chaleurs de mouillage. Pour certains échantillons nous avons pu donner leur cristallinité déterminée par spectrographie X. La différence des encombrements moléculaires et de réactivités de l'eau et du méthanol permettent de mettre en évidence une corrélation entre la chaleur de mouillage et l'accessibilité des oxhydryles cellulosiques libres correspondant aux régions amorphes.

Le matériel étudié peut être classé en trois groupes de qualités très différentes :

I. *Cellulose naturelle, de structure compacte :* coton, cellulose, cellulose mercerisée.

II. *Structures lâches, obtenues par* traitement chimique : pâtes à viscose de qualité moyenne (échantillons N [2] et R pour fibranne), bonne (échantillon M pour rayonne), excellente (échantillon B pour câble de pneumatique).

III. *Structures très lâches,* obtenues à partir des solutions viscoses : fibranne ordinaire Fo, fibrannes de haute qualité Fa et Z, rayonne X, câbles pour pneumatiques standard (St), supérieur (super) S, extra (super super) SS).

Nous avons également étudié des fibres St ayant subi les traitements thermiques suivants : 5 mn à 130°, 2 h à 130° et 5 mn à 160°.

Les mesures sont effectuées au moyen du microcalorimètre É. Calvet, sur échantillons préalablement traités à l'éther et séchés sous vide, sur $P_2O_5$, à 50°C. Une masse de l'ordre de 60 mg est scellée sous vide dans une ampoule de verre terminée par une pointe capillaire fragile.

Après enregistrement du zéro de l'appareil, la pointe est brisée. Un essai à blanc permet d'évaluer l'effet thermique de rupture et celui dû au frottement du liquide dans le capillaire.

Ces effets parasites sont de l'ordre de 0,01 à 0,02 cal tandis que les phénomènes mesurés varient de 0,1 à 1,5 cal. Les chaleurs intégrales de mouillage, rapportées à un gramme de matériel sec, sont données dans le tableau I.

La comparaison des chaleurs de mouillage montre qu'elles croissent quand on passe du groupe I au groupe III, *au fur et à mesure que les structures se relâchent.*

TABLEAU I.

*Chaleurs de mouillage de matériaux cellulosiques dans l'eau et le méthanol.*

| Groupe de cellulose... | I. Naturelle. | | II. Traitée chimiquement. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Échantillons ....... | Coton. | α-cell. | α-cell. mer. s. t. (*). | Coton mer. s. t. (**). | N et R. | M. | B. |
| Chaleur de mouillage (cal/g) avec $H_2O$. | 10,0 | 11,9 | 16,7 | 14,3 | 14,1 | 13,8 | 17,0 |
| Chaleur de mouillage (cal/g) avec $CH_3OH$ ......... | 7,8 | 7,3 | 12,6 | 9,4 | 10,5 | – | 12,3 |
| Taux de cristallinité (par rayons X)... | – | – | – | – | – | – | – |

| Groupe de cellulose... | III. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Régénérée. | | | | | | | Traitement thermique St. | | |
| Échantillons ....... | Fo. | Fa. | Z. | X. | St. | S. | SS. | 5 mn (130°). | 2 h (130°). | 5 mn (160°). |
| Chaleur de mouillage (cal/g) avec $H_2O$. | 23,9 | 23,9 | 21,0 | 18,9 | 26,0 | 26,0 | 26,4 | 21,9 | 19,5 | 21,6 |
| Chaleur de mouillage (cal/g) avec $CH_3OH$ ......... | 16,6 | 15,7 | 14,6 | 13,5 | 16,5 | 18,1 | 15,2 | 15,0 | 14,5 | 15,2 |
| Taux de cristallinité (par rayons X)... | – | 48±9 | – | – | 44,4±3,4 | 55±9 | 52±5 | – | – | – |

(*) α-cellulose mercerisée sans tension, NaOH 300 g/l.
(**) α-cellulose mercerisée avec tension, NaOH 300 g/l.

Dans le groupe I, l'effet thermique croît quand on passe du coton à ses dérivés, cellulose et cellulose mercerisée. L'application d'une tension en cours de mercerisation diminue la chaleur de mouillage.

Pour le groupe II, c'est la pâte de plus haute qualité B qui donne la plus forte chaleur de mouillage.

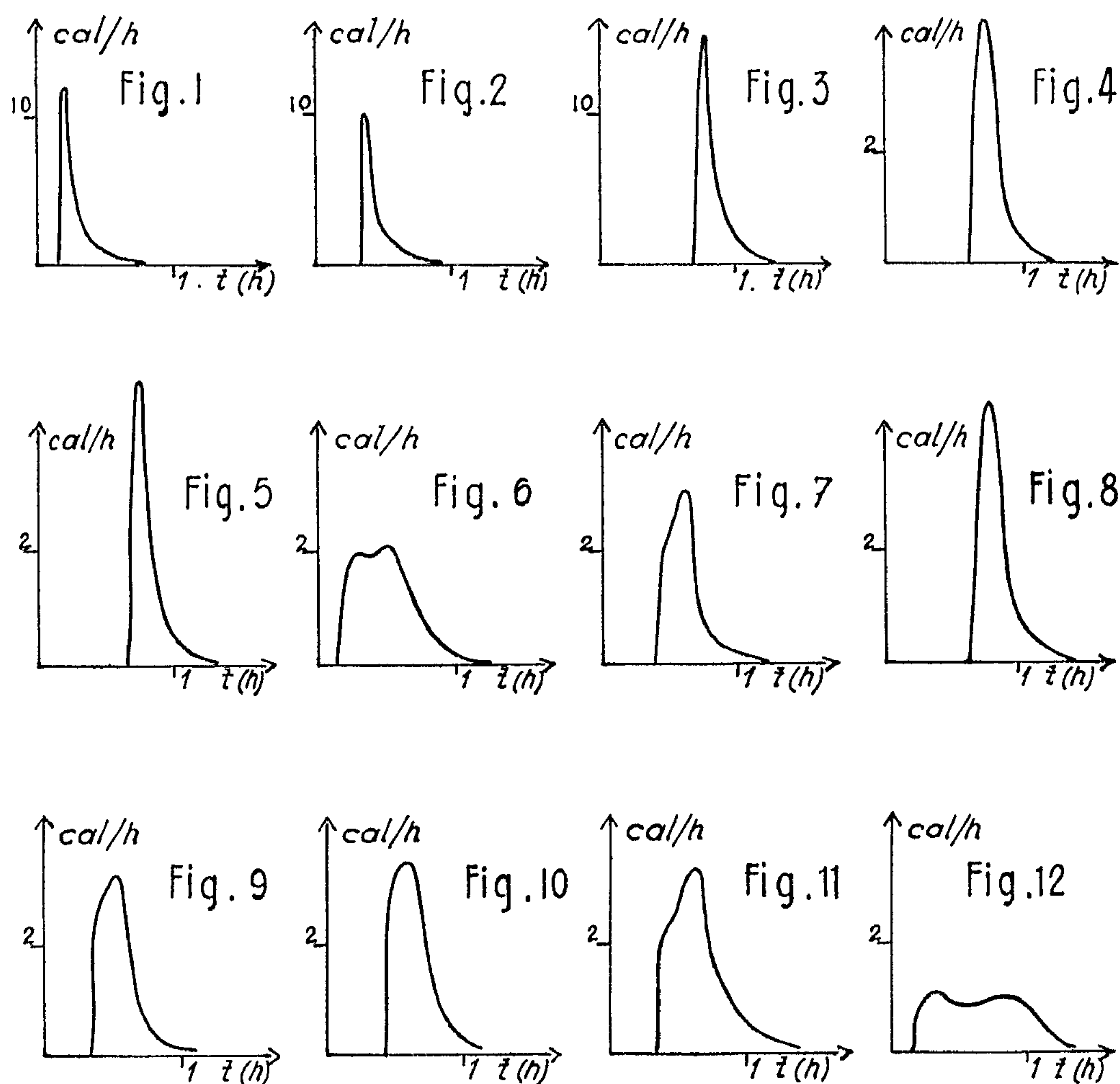
Enfin au groupe III, les câbles pour pneumatiques donnent un effet thermique supérieur à celui des fibrannes.

Les traitements thermiques entraînent une diminution de la chaleur de mouillage d'autant plus marquée qu'ils sont plus énergiques. Il ne paraît pas y avoir de corrélation entre la chaleur de mouillage et la cristallinité telle que la révèle les rayons X. Tandis que les thermogrammes (*fig.* 1) obtenus avec l'eau sont tous très semblables, correspondant à un mouillage très rapide (courbes balistiques), avec l'alcool le phénomène est plus lent et l'allure même varie beaucoup avec la nature des matériaux examinés.

La mercerisation de l'α-cellulose accélère le mouillage (*fig.* 4) (pic plus aigu). Si la mercerisation a été effectuée sous tension, cet effet accélérateur

est diminué (*fig.* 5) alors que la fibre St donne un thermogramme aplati (*fig.* 6) le traitement thermique restitue l'allure balistique (*fig.* 7). Les figures 6 et 12 sont caractérisées par deux maximums, ébauchés sur les figures 9 et 11.

La modification du thermogramme permet de suivre l'évolution des structures et nous nous proposons ultérieurement de rapprocher les résultats ainsi obtenus de ceux que donnent d'autres techniques d'étude.




(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) De l'Instytut Wölkien Sztucznych i syntetycznych à Lodz (Pologne), boursiers du Gouvernement français par l'A.S.T.E.F.

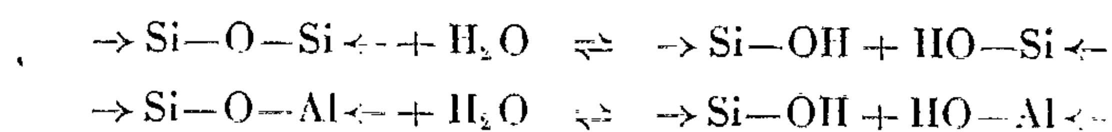
(2) Les lettres désignant les échantillons permettent de se reporter aux tableaux et figures.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 5e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'eau sur l'échange isotopique des atomes d'oxygène entre les silicates et le gaz carbonique.* Note (*) de Mme **Jeannine Fructus-Ricquebourg**, présentée par M. Jean Wyart.

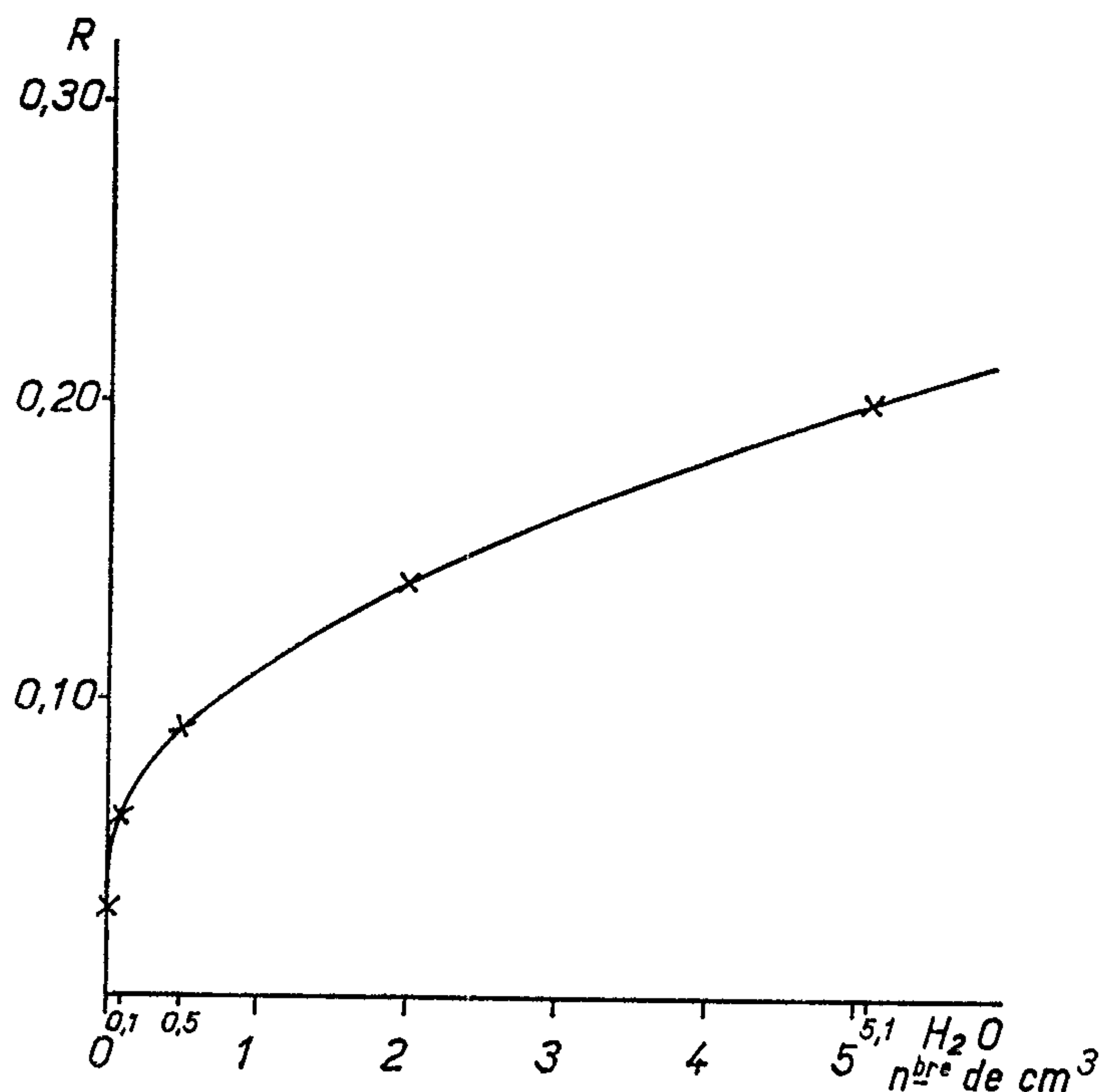
Pour prouver le rôle de l'eau dans des phénomènes d'échange, des réactions d'échanges isotopiques ont été réalisées entre un silicate et du $CO_2$ totalement desséché ou en présence d'eau.

A l'appui de l'hypothèse d'un mécanisme de réaction de l'eau sur les tectosilicates, dans lequel les ions $H^+$ et $OH^-$ viennent rompre les liaisons Si—O—Si et Si—O—Al selon le schéma



un certain nombre de faits ont déjà été mis en évidence, par échange isotopique des atomes d'oxygène entre l'eau et le silicate [(1), (2), (3), (4)].

Suivant l'importance du réarrangement des liaisons Si—O—Si, et Si—O—Al dans le squelette structural, lors d'un changement de phase d'un silicate par voie hydrothermale (fusion, recristallisation, etc.), l'échange isotopique des atomes d'oxygène augmente de façon considérable jusqu'à atteindre l'équilibre isotopique. Les résultats des expériences d'échanges isotopiques ne sont démonstratifs que si aucun autre corps oxygéné ne peut donner un tel échange. Le Docteur E. I. Dontzova (5)



a obtenu des échanges notables entre le gaz carbonique et quelques silicates.

Pour contrôler ce phénomène il était intéressant de réaliser un échange isotopique entre un silicate enrichi en $^{18}O$ et du gaz carbonique, et de suivre le comportement des atomes d'oxygène en opérant en présence de quantités variables d'eau.

Il nous a semblé plus probant d'utiliser comme échantillon du quartz, de structure simple et démunie de cations. Ce quartz est obtenu par recristallisation hydrothermale d'un verre de silice; il est enrichi en $^{18}O$ au cours de cette recristallisation ([3]), la taille des monocristaux est uniforme (30 μ environ).

Après dessiccation, le quartz est porté en autoclave (volume intérieur : 40 cm³) à la température de 550°C en présence d'une quantité prédéterminée de gaz carbonique et d'une quantité variable d'eau. Tenant compte des masses d'eau et de $CO_2$ mises en présence, la pression finale pour toutes les expériences reste voisine de 600 bars.

L'importance de l'échange isotopique est repérée par le rapport $R = (t_0 - t)/(t_0 - t_e)$, $t_0$ étant le titre en $^{18}O$ du silicate avant réaction, $t$ son titre en fin d'expérience, calculé à partir de $t'$ titre (mesuré) du $CO_2$ après réaction, $t_e$ le titre (calculé) qu'aurait le silicate si l'expérience avait conduit à l'équilibre isotopique complet en $^{18}O$ entre le $CO_2$ et le silicate.

TABLEAU I.

*Échange isotopique de l'oxygène entre du quartz et du $CO_2$ en présence de quantités variables d'eau.*

| Échantillons. | Temps (h). | T (°C). | Rapport des masses $\frac{CO_2}{H_2O}$. | $t_0 \times 10^2$ $\pm 0,01$. | $t \times 10^2$ $\pm 0,01$. | $t' \times 10^2$ $\pm 0,002$. | $t_e \times 10^2$ $\pm 0,01$. | R. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ standard | – | – | – | – | – | 0,207 | – | – |
| $H_2O$ standard | – | – | – | – | – | 0,202 | | – |
| Quartz + $CO_2$ (desséché) | 120 | 550 | – | 0,98 | 0,97 | 0,214 | 0,59 | 0,03 |
| Quartz + $CO_2$ + $H_2O$, 0,1 cm³ | 120 | 550 | 45,4 | 0,98 | 0,96 | 0,225 | 0,59 | 0,06 |
| Quartz + $CO_2$ + $H_2O$, 0,5 cm³ | 120 | 550 | 9,1 | 0,98 | 0,94 | 0,237 | 0,57 | 0,09 |
| Quartz + $CO_2$ + $H_2O$, 2 cm³ | 120 | 550 | 2,3 | 0,98 | 0,91 | 0,245 | 0,51 | 0,14 |
| Quartz + $CO_2$ + $H_2O$, 5,1 cm³ | 120 | 550 | 0,9 | 0,98 | 0,87 | 0,251 | 0,43 | 0,20 |

(les valeurs de $t_0$ et $t$ ont été corrigées de quantités de l'ordre de 2 % pour tenir compte des contaminations au cours des manipulations, les corrections étant calculées à partir des résultats d'expériences « à blanc »).

Les résultats consignés sur le tableau I montrent que l'échange d'ions oxygène entre le silicate et le $CO_2$ totalement desséché est très faible : R = 0,03.

La présence de faibles quantités d'eau accroît considérablement cet échange (*fig.* 1).

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Commissariat à l'Énergie atomique (Section des isotopes stables, Saclay). M. G. Ducheylard a effectué les dosages de $^{18}O$ dans le $CO_2$.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) J. WYART, G. SABATIER, H. CURIEN, G. DUCHEYLARD et M. SEVERIN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 82, 1959, p. 837.

(2) J. WYART, H. CURIEN et G. SABATIER, *Inst. Lucas Malladras, Curs. y. Conf.*, 8, 1961, p. 27.

(3) J. FRUCTUS-RICQUEBOURG, G. SABATIER et H. CURIEN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 86, 1963 (sous presse).

(4) J. FRUCTUS-RICQUEBOURG et H. MERIGOUX, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 351-354.

(5) E. I. DONTZOVA, *Geochemia*, 6, 1956, p. 61.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électromagnétophorèse*. Note (*) de MM. **Vladimir Gavreau, Marcel Miane** et **Albert Calaora**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En cherchant à produire des vibrations de haute fréquence dans les liquides et dans les tissus vivants, par l'effet électrodynamique, nous avons été amenés à étudier les phénomènes électrodynamiques dans des électrolytes et dans des diélectriques liquides.

Pour mettre en évidence ces effets, nous utilisons un champ magnétique alternatif de même fréquence que le courant électrique dans le liquide, et en phase avec ce courant.

— Lors d'une première série d'expériences, nous avons fait passer le courant dans un petit récipient placé dans le champ magnétique d'un électroaimant à noyau en ferroxcube. Les électrodes étaient en laiton. Les liquides utilisés : une solution normale de sulfate de cuivre, du pétrole, de l'huile de vaseline. Fréquences utilisées : 50 Hz en courant sinusoïdal, ensuite des impulsions (50 par seconde, en synchronisme avec le courant dans l'électroaimant); ensuite 150 000 à 200 000 Hz (un condensateur était connecté en série avec l'électroaimant et cet ensemble était accordé en faisant varier la fréquence).

*Résultats obtenus :* Dans le cas des électrolytes, nous avons pu facilement mettre en évidence la rotation du liquide dans le récipient, en utilisant la poudre de lyocopode. Nous n'avons pas réussi à marquer les liquides diélectriques : par suite de leur forte tension superficielle, les petites particules solides qu'on fait flotter sur leur surface se collent sur les parois. Nous avons pu constater le mouvement de petites gouttelettes d'encre à l'intérieur du pétrole, mais elles sont conductrices et leur mouvement n'implique pas celui du liquide diélectrique.

— Lors d'une deuxième série d'expériences, nous avons étudié la possibilité de l'*électromagnétophorèse*, c'est-à-dire d'une migration d'un liquide dans un papier buvard ou dans un papier filtre, sous l'effet simultané d'un courant alternatif et d'un champ magnétique alternatif. Ce champ magnétique doit être intense, pour obtenir une force électrodynamique comparable à celle de la pesanteur. En effet, dans le cas d'un courant et d'un champ perpendiculaires, la formule de Laplace donne

$$F_{(\text{dynes})} = \frac{I_{(\text{ampères})}}{10} H_{(\text{gauss})} L_{(\text{cm})}. \tag{1}$$

Considérons la longueur de 1 cm d'un ruban de papier de 1 cm de largeur, de 0,1 mm d'épaisseur, traversé par un courant de 10 mA placé dans un champ magnétique de H gauss. Admettons que les volumes du papier et

du liquide soient égaux et que la densité du liquide soit sensiblement égale à 1. Alors, la force de la pesanteur appliquée au liquide est

$$P = \frac{1}{2} \times 1\,\text{cm} \times 1\,\text{cm} \times 0{,}01\,\text{cm} \times 981 = \underline{4{,}9\ \text{dynes}} \qquad (2)$$

et la force électrodynamique appliquée au même élément du liquide est

$$F = \frac{1}{10} \times 10 \times 10^{-3} \times H \times 1 = \underline{H \times 10^{-3}\ \text{dynes.}}$$

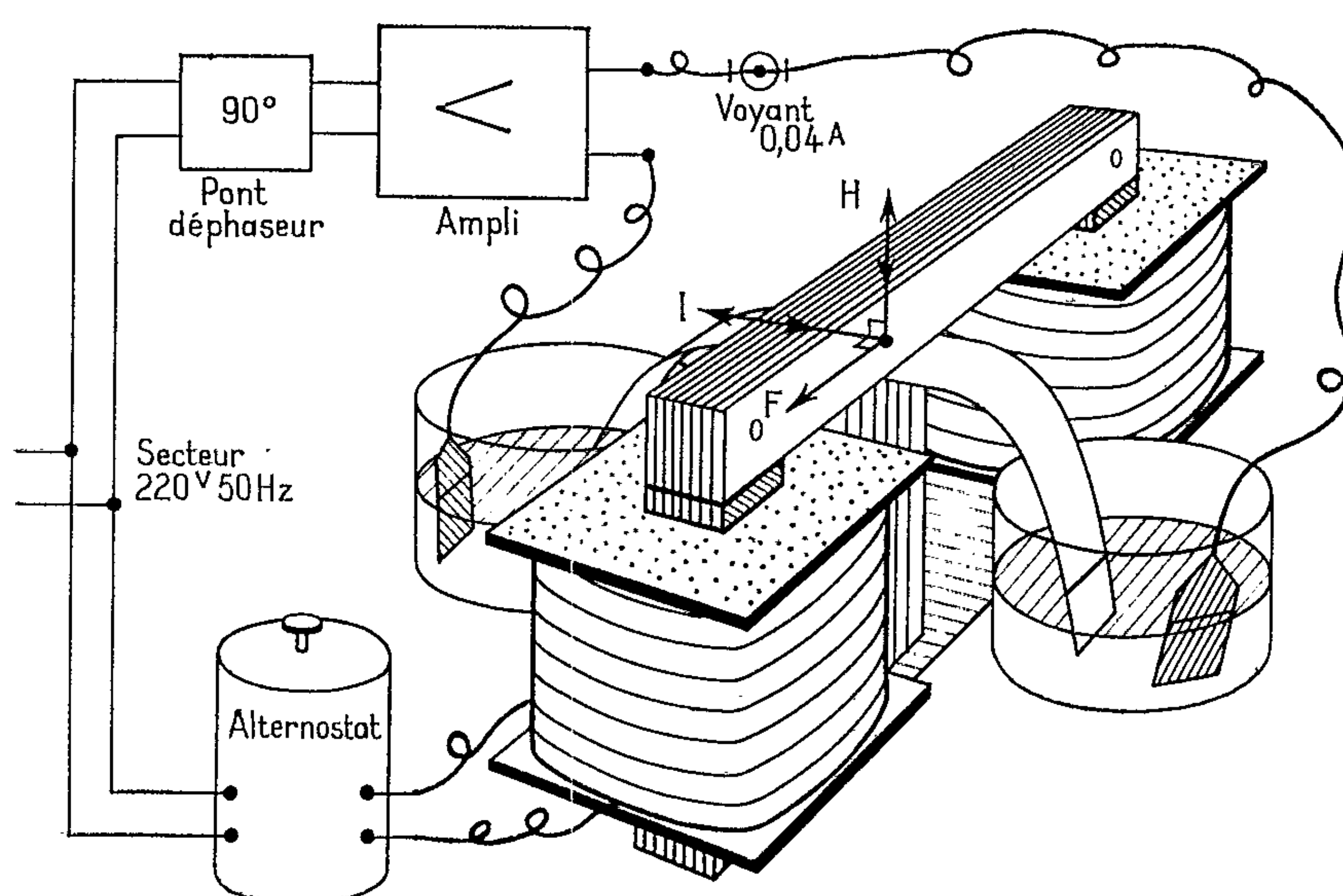



Fig. 1.

Il faut donc utiliser un champ magnétique H d'au moins 1000 gauss.

Nous avons utilisé la disposition expérimentale représentée sur la figure 1. L'électrolyte était une solution normale de $CuSO_4$ (et les électrodes en laiton); ensuite, une solution de 9 % de NaCl (et les électrodes en charbon).

*Résultats obtenus :* Nous avons obtenu une migration de taches d'encre sur le papier buvard, le sens de cette migration dépendant du sens du courant par rapport au champ magnétique alternatif. L'encre noire s'est décomposée en plusieurs constituants, dont l'un brun.

*Intérêt possible de l'électromagnétophorèse.* — Contrairement à la chromatographie, elle fait intervenir les propriétés électriques des substances analysées : la résistivité et, dans le cas des hautes fréquences, la constante diélectrique.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(*Centre de Recherches physiques du C. N. R. S., Marseille.*)

RADIOCHIMIE. — *Comparaison de deux méthodes d'étude des transformations thermiques des solides par échappement de gaz rares radioactifs.* Note (*) de MM. **Pierre Fouilloux**, **Paul Bussière** et **Boris Imelik**, transmise par M. Marcel Prettre.

La méthode du pouvoir émanateur de Hahn, ainsi que l'échappement par diffusion seule du radon introduit par recul, ont été appliqués à l'étude du comportement thermique de $\gamma$-$MnO_2$. Les expériences ont été conduites en montée linéaire de température sous atmosphère d'azote, dans un appareil effectuant simultanément l'analyse thermique différentielle du produit. On met alors en évidence quelques-uns des avantages particuliers à chacune des deux méthodes radiochimiques, qui donnent des résultats complémentaires.

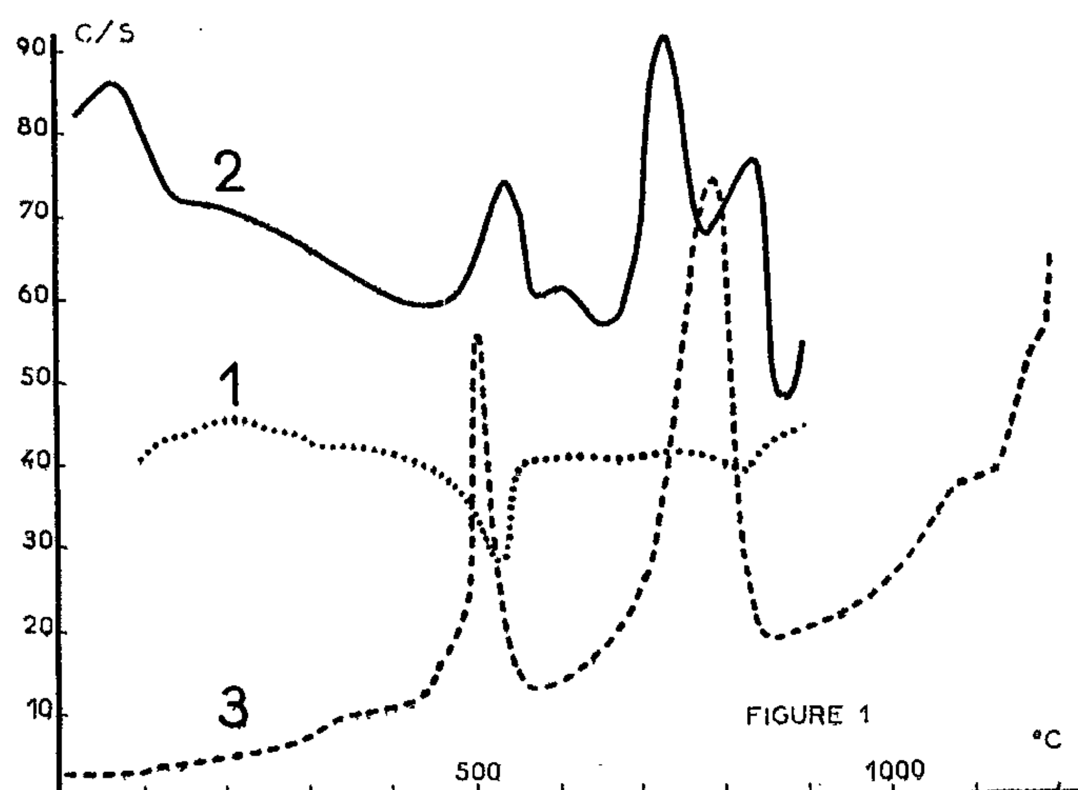
La méthode du pouvoir émanateur de Hahn ([1]) apporte souvent des renseignements complémentaires de ceux que fournissent la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle (A. T. D.) sur les transformations thermiques des solides, et l'intérêt d'effectuer ces expériences simultanément sur un même échantillon a été montrée ([2]). Les diverses variétés cristallographiques du bioxyde de manganèse présentent, au cours d'une montée de température, une succession de transformations ([3]), que nous avons voulu préciser en étudiant l'échappement d'une émanation préalablement incorporée au solide. Le produit de départ est du $\gamma$-$MnO_2$, préparé par précipitation d'une solution de nitrate manganeux par le permanganate de potassium en milieu acide; sa surface spécifique, mesurée par la méthode B. E. T., est de 220 $m^2/g$.

La première façon d'effectuer le marquage est la technique de Hahn : coprécipitation avec un radium, conduisant à une répartition homogène de ce dernier. Dans notre cas, la solution de nitrate manganeux contient du $^{228}Th$ parent radioactif du $^{224}Ra$. Une fraction du radon ainsi formé constamment au sein du solide, appelée pouvoir émanateur de la substance, s'en échappe suivant deux processus, dont l'un met en jeu l'énergie de recul nucléaire, et l'autre la diffusion du gaz parvenu à son énergie d'agitation thermique. Aux basses températures, le pouvoir émanateur de recul est prépondérant et dépend fortement de la surface spécifique, c'est pourquoi notre produit présente à la température ordinaire un pouvoir émanateur de 40 %. En entraînant l'émanation jusqu'à un détecteur de rayonnements, on peut obtenir des courbes du pouvoir émanateur en fonction du temps ou de la température. Elles présentent des pics lorsque des transformations affectent le solide à un degré suffisant.

Une deuxième façon d'opérer consiste à incorporer uniquement un gaz rare radioactif, à l'aide d'un processus de recul nucléaire [([4]), ([5])] ou par bombardement ionique ([6]). L'échappement du gaz est alors lié seulement aux processus de diffusion. On peut obtenir des courbes de la vitesse de libération du gaz en fonction du temps ou de la température, qui sont

affectées par les transformations du solide. Nous avons adopté la technique de marquage de Lindner et Matzke ([4]), qui n'a été utilisée jusqu'ici que pour des traitements isothermes des solides marqués. La poudre de $MnO_2$ est imprégnée d'une solution de bromure de $^{226}Ra$, séchée à l'étuve à 50°C, puis abandonnée 21 jours à la température ordinaire. Enfin, on élimine le radium en lavant à l'eau distillée. Le diagramme de diffraction X de ce produit a été trouvé identique à celui du produit avant traitement.

Les produits marqués de l'une ou l'autre manière ont été étudiés en montée linéaire de température à raison de 5°C/mn, dans un appareillage permettant de réaliser simultanément l'analyse thermique différentielle




et la détermination du radon ou du thoron libéré. Nous reproduisons sur la figure 1 les résultats obtenus, de façon très reproductible, à l'aide d'une nacelle à deux compartiments, l'un contenant le $MnO_2$ et l'autre du corindon servant de référence pour l'A. T. D., balayés par un courant constant d'azote pour entraîner l'émanation. La nacelle peut être retirée rapidement du four pour effectuer une trempe à partir d'une température donnée, afin de réaliser un examen aux rayons X. Nous avons en outre effectué la thermogravimétrie du produit sous courant d'azote, tant à 5°C/mn qu'en montée « infiniment » lente, dans un autre appareil.

La courbe 1 est la courbe d'A. T. D., la courbe 2 celle du pouvoir émanateur, la courbe 3 celle de la vitesse d'échappement du radon introduit par recul. En dessous de 100°C, le pic de la courbe de pouvoir émanateur est dû au départ de divers gaz adsorbés. Un peu au-dessus de 300°C, un léger accident de la courbe d'A. T. D. et un point anguleux très prononcé sur la courbe 3 traduisent une transformation structurale, clairement indiquée par la diffraction X, qui est celle de $\gamma$-$MnO_2$ en $\beta$-$MnO_2$. La courbe 2 ne montre rien à cet endroit, parce que le pouvoir émanateur de recul, encore très élevé, ne serait sensiblement affecté que par un événement intéressant uniquement la surface des grains. Entre 450 et 570°C

on observe la décomposition $\beta$-$MnO_2 \rightarrow \alpha$-$Mn_2O_3$. Deux pics apparaissent ensuite, entre 670 et 880°C, sur la courbe du pouvoir émanateur, alors que la courbe 3 n'en montre qu'un, et que la courbe d'A. T. D. a seulement un pic endothermique accompagnant le deuxième pic de pouvoir émanateur. Il s'agit alors de la décomposition $\alpha$-$Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ (haussmannite). Pour interpréter ce qui se passe entre 670 et 770°C, il faut se rappeler que la méthode de Hahn fait intervenir la diffusion et le recul de l'émanation. Il est dès lors vraisemblable que le pic de la courbe 2, qui n'a pas de correspondant sur la courbe d'A. T. D. si ce n'est une légère endothermicité, soit dû à un phénomène qui affecte principalement la surface du solide. Les spectres de diffraction X réalisés sur les produits trempés à partir de 670 et 780°C indiquent seulement l'apparition d'une raie peu intense correspondant à une distance réticulaire de 7,0 Å. Il se peut que le frittage intervienne fortement dans la formation de ce pic de la courbe de pouvoir émanateur : les surfaces spécifiques mesurées par la méthode B. E. T. au krypton avant et après le phénomène en question sont respectivement de 25 et 8 $m^2/g$. Des expériences sont en cours pour préciser ce point.

Les qualités respectives des deux méthodes radiochimiques mises en œuvre apparaissent dès à présent. La méthode du pouvoir émanateur manque de sensibilité lors de transformations structurales lentes de produits à grande surface spécifique. Elle est par contre sensible aux phénomènes de surface à toute température, car ils affectent aussi bien le pouvoir émanateur de diffusion que le pouvoir émanateur de recul. Quant aux méthodes ne faisant intervenir que la diffusion d'un gaz rare, elles peuvent indiquer les transformations structurales lentes, qui affectent tout le volume du solide.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) M. HAÏSSINSKY, *La Chimie nucléaire et ses applications*, Masson et Cie, Paris, 1957, p. 540-543.

(2) P. BUSSIÈRE, B. CLAUDEL, J.-P. RENOUF, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 668.

(3) O. GLEMSER, G. GATTOW et H. MEISIEK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 1.

(4) R. LINDNER et H. MATZKE, *A. Naturf.*, 15 *a*, 1960, p. 1082.

(5) S. YAJIMA, S. ICHIBA et Y. KAMENOTO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 1960, p. 426.

(6) C. JECH, G. M. ZHABROVA, S. Z. ROGINSKII et M. D. SHIBANOVA, *Radiokhimiya*, 4, 1962, p. 355.

*(Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., 39, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la cinétique de transformation isotherme de la phase β retenue dans les alliages uranium-chrome, par trempe à l'eau, depuis le domaine* β. Note (*) de MM. **Michel Degois** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont utilisé dans cette étude le dilatomètre de faible inertie thermique décrit dans une précédente Note (1). En condition isotherme, la loi de transformation est de la forme $1 - x = \exp - (kt)^n$; $x$ est le degré d'avancement de la transformation, $k$ un coefficient et $n$ un exposant indépendant du temps. L'énergie d'activation est de 14 000 cal/mole pour la transformation bainitique des alliages renfermant moins de 1 at. Cr % et de 35 000 cal/mole pour la transformation par germination et croissance des alliages contenant plus de 1 at. Cr %.

La transformation $\beta \to \alpha$ des alliages uranium-chrome se traduit, en condition isotherme, par une contraction dont la mesure permet de déterminer, à chaque instant, le degré d'avancement $x$ de la transformation.

Nous inspirant des travaux de Johnson et Mehl (2), Avrami (3), Cook et Richards (4), nous avons essayé de vérifier expérimentalement la loi de transformation

$$(1 - x) = \exp - (kt)^n \tag{1}$$

qui exprime que la vitesse vraie de la transformation

$$v_R = \frac{1}{1 - x} \frac{dx}{dt}$$

est proportionnelle à une puissance du temps.

La relation (1) est bien vérifiée pour des degrés d'avancement $x$ compris entre 0,10 et 0,95 pour les alliages renfermant plus de 1 at. Cr %. Pour ces teneurs $n$ a une valeur voisine de 3 (*fig.* 1). Elle se vérifie mal (*fig.* 2) dans le cas des alliages qui contiennent moins de 1 at. Cr % parce que ces alliages sont le siège d'un phénomène, déjà signalé par Delaplace (5), qui se traduit par une dilatation de l'échantillon. Il est particulièrement facile de mettre ce phénomène en évidence et de le situer dans le temps par rapport à la contraction due à la transformation $\beta \to \alpha$ en traçant les courbes de variations de la vitesse apparente de transformation $x' = dx/dt$ en fonction du taux $x$. La figure 3 représente ces courbes pour l'alliage à 0,6 at. Cr % aux températures de 90 (*a*) et de 125°C (*b*). On voit que, dans le premier cas, la dilatation se produit du côté des taux d'avancement de la réaction élevés, dans le second du côté des taux faibles. Les courbes de la figure 4 situent cette dilatation par rapport à la transformation $\beta \to \alpha$ dans le diagramme température-temps. L'étude de la cinétique n'est faussée par ce phénomène secondaire que dans l'étroit domaine hachuré mis en évidence sur la figure 2.

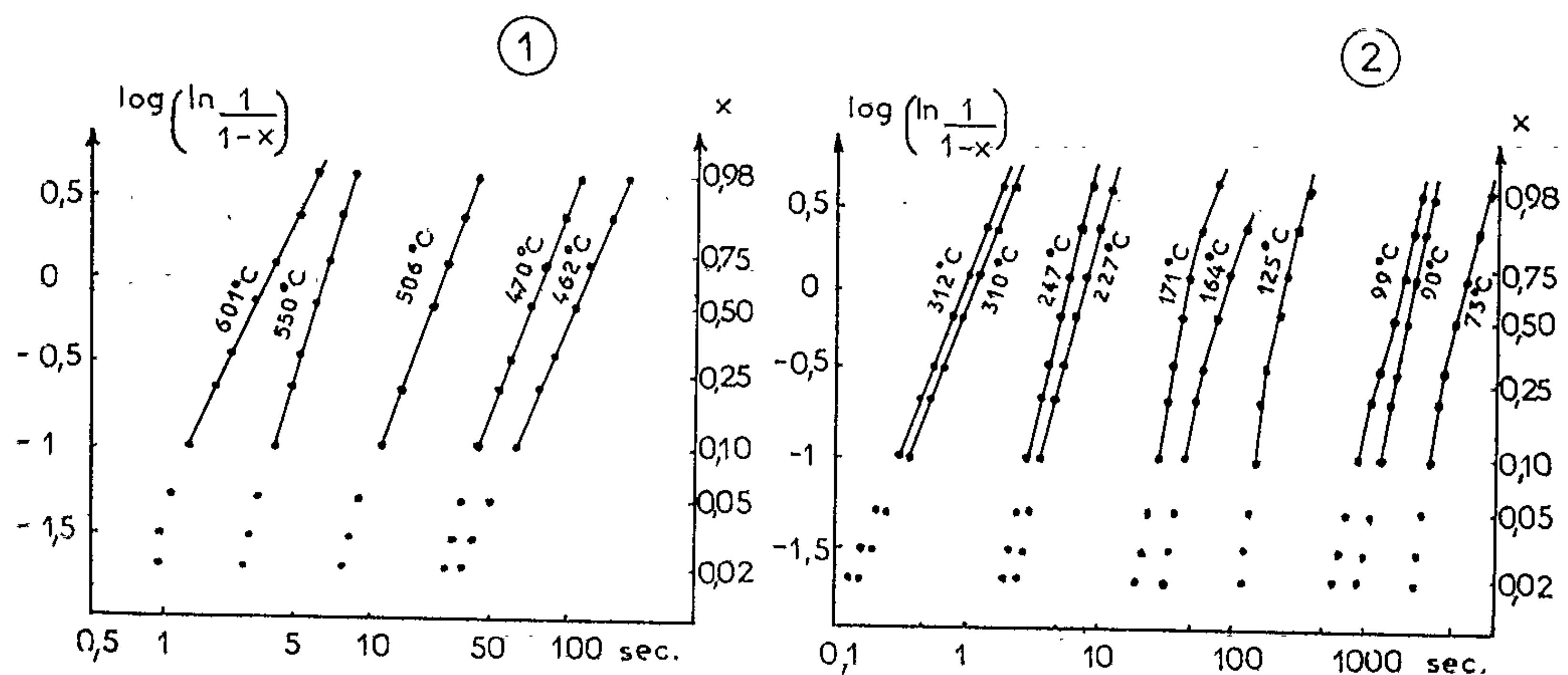



Fig. 1. — Transformées $\log_{10}(\log_e[1/(1-x)])$ des courbes de dilatométrie isotherme obtenues au cours de la décomposition à différentes températures de la phase β de l'alliage uranium-chrome à 4 at. Cr % trempé depuis le domaine β.

Fig. 2. — Transformées $\log_{10}(\log_e[1/(1-x)])$ des courbes de dilatométrie isotherme obtenues au cours de la décomposition à différentes températures de la phase β de l'alliage uranium-chrome à 0,6 at. Cr % trempé depuis le domaine β.

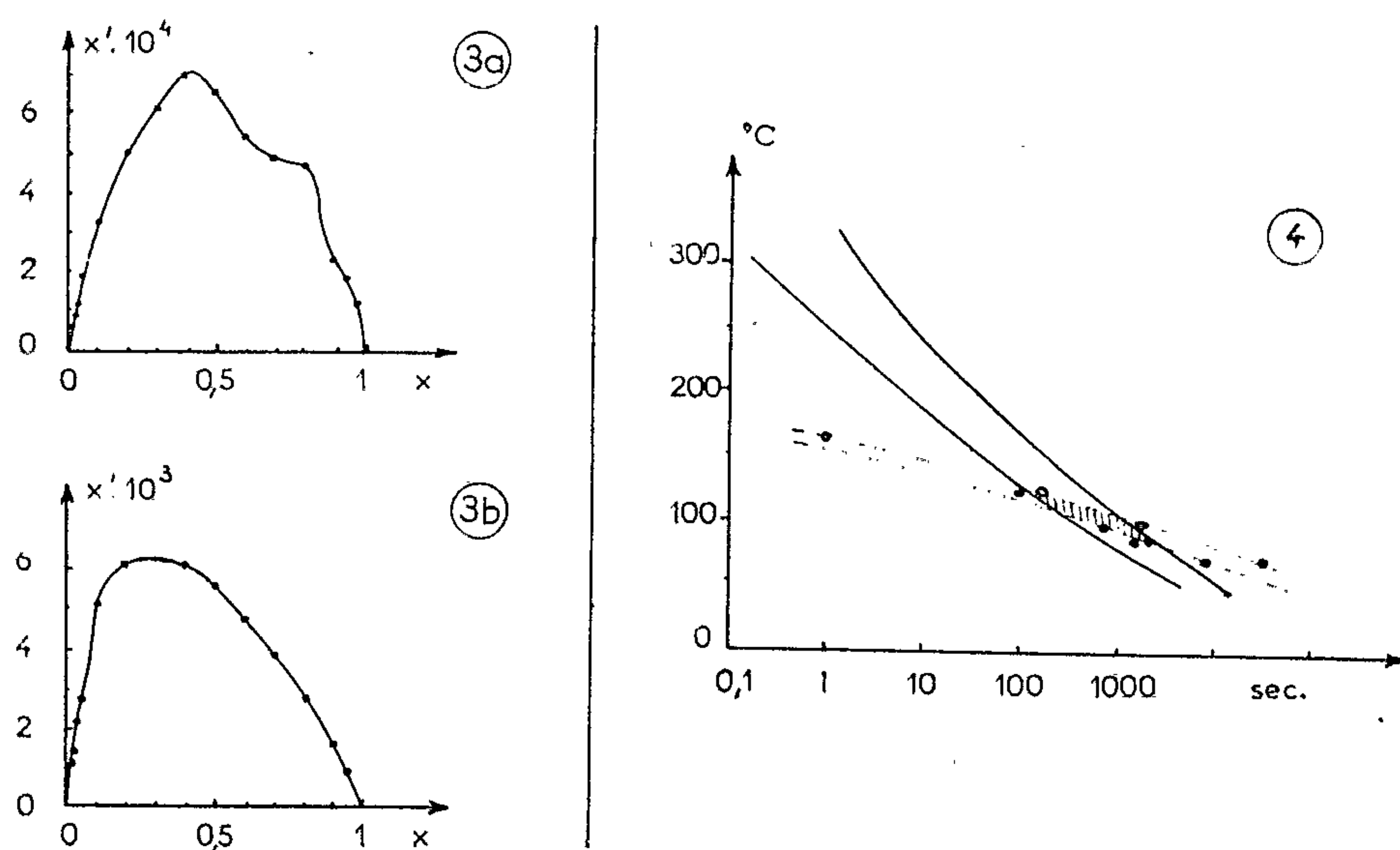



Fig. 3. — Variations, avec le taux $x$ d'avancement de la transformation, de la vitesse apparente $x' = dx/dt$ de l'alliage à 0,6 at. Cr %.
(*a*) à 90°C; (*b*) à 125°C.
On notera la superposition d'une dilatation à la contraction due à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Fig. 4. — Positions respectives, dans le diagramme température-temps, des lignes de début et de fin de transformation relatives à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ et au phénomène lié à la dilatation parasite.

On peut déterminer l'énergie d'activation de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ en étudiant les variations, en fonction de la température, de l'une des trois grandeurs expérimentales suivantes : le coefficient $k$ intervenant

dans la loi de transformation (1), la vitesse vraie de transformation $v_R = [1/(1-x)]\ (dx/dt)$ et l'inverse $1/t_{0,10}$ du temps nécessaire pour que la transformation atteigne le degré d'avancement $x = 0,10$.

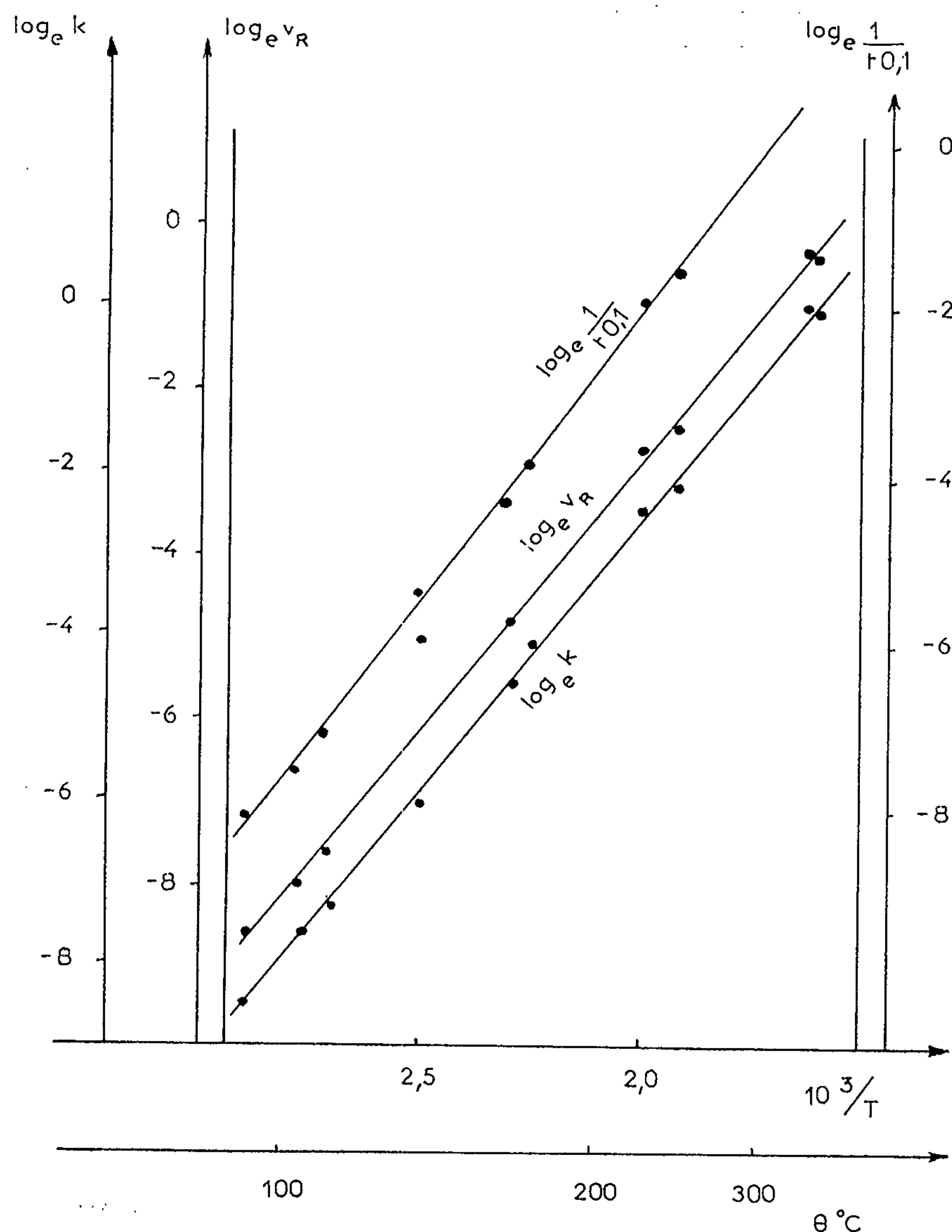



Fig. 5. — Variations, en fonction de l'inverse de la température absolue, des logarithmes des grandeurs $k$ coefficient intervenant dans la loi de transformation $(1-x) = \exp-(kt)^n$, $v$, vitesse vraie de transformation et $1/t_{0,10}$, inverse du temps nécessaire pour que la transformation atteigne le taux d'avancement $x = 0,10$.

La figure 5 montre que ces grandeurs varient linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$. La pente des droites obtenues est proportionnelle à l'énergie d'activation de la transformation. Le tableau ci-après donne les valeurs obtenues à partir de ces grandeurs expérimentales pour quatre compositions différentes de l'alliage.

| Cr (at. %). | Énergie d'activation (calories par mole) déterminée à partir de | | |
|---|---|---|---|
| | $k = f\left(\frac{1}{T}\right)$. | $v_R = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$. | $\frac{1}{t_{0,1}} = \psi\left(\frac{1}{T}\right)$. |
| 0,37 .............. | 14 000 | 13 500 | 13 300 |
| 0,60 .............. | 14 600 | 14 000 | 14 500 |
| 2,00 .............. | 34 000 | 30 500 | 34 500 |
| 4,00 .............. | 39 500 | 39 000 | 37 000 |

On voit que les valeurs déterminées par les trois méthodes donnent des résultats assez peu différents. La transformation bainitique qui se produit dans l'intervalle de température 20-250°C et qu'on observe facilement par le procédé de trempe suivie de revenu dans les alliages renfermant moins de chrome que la solution solide limite de structure β, est caractérisée par une énergie d'activation de l'ordre de 14 000 cal/mole, tandis que la transformation par germination et croissance qui se produit dans l'intervalle 450-650 et que nous avons pu atteindre dans les alliages plus riches en chrome que la solution solide limite de structure β, possède une énergie d'activation de l'ordre de 35 000 cal/mole.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) DEGOIS et FAIVRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3185.
(2) JOHNSON et MEHL, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 135, 1939, p. 396.
(3) AVRAMI, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 1103; 8, 1940, p. 212 et 9, 1941, p. 177.
(4) COOK et RICHARDS, *J. Inst. Metals*, 73, 1947, p. 1.
(5) DELAPLACE, *Thèses*, Nancy, 1959 et *Rapport C. E. A.*, n° 1399, 1960.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences*, et *E. N. S. M. I. M., Nancy* et *Département de Métallurgie du C. E. A.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Fragilisation des métaux cubiques centrés sous l'effet de la recristallisation.* Note de M. **Hervé Bibring**, présentée par M. Maurice Roy.

La recristallisation à haute température des métaux réfractaires de structure cubique centrée provoque généralement un déplacement de la transition ductile → fragile vers des températures plus élevées. Ce phénomène s'accroît avec la température du traitement et les théories courantes s'accordent pour l'attribuer au grossissement des grains du métal recristallisé.

Cependant, deux Communications récentes [(1), (2)] indiquant la possibilité d'autres mécanismes de cette fragilisation confirment nos propres essais signalés antérieurement (3) sur le rôle de la contamination au cours des recuits sous vide, et nous incitent à publier les résultats de ces essais.

Koo (1) constate une élévation de la température de transition du tungstène polycristallin avec la température du traitement de recristallisation (opéré sous vide : environ $10^{-5}$ mm de mercure) et l'explique non plus par un grossissement des grains mais par une nouvelle redistribution d'impuretés : les précipités, répartis primitivement au hasard dans le métal, se dissolvent à température élevée et, à la suite d'une ségrégation, reprécipitent au cours du refroidissement préférentiellement sur les joints de grains qu'ils fragilisent.

Smallman et coll. (2) étudient de leur côté la fragilisation d'un fil de niobium recristallisé sous un vide dynamique de $10^{-5}$ à $10^{-6}$ mm de mercure. Le métal absorbe de l'oxygène et/ou de l'azote en surface. Le même phénomène apparaît après traitement à l'air de 30 mn à 350°C. Un décapage superficiel restaure la ductilité.

Dans nos essais (3) nous avons pu mettre en évidence que ces métaux hautement réactifs peuvent effectivement subir une contamination superficielle au cours d'un traitement à haute température sous un vide de l'ordre de $10^{-5}$ mm de mercure. La fragilisation qu'elle entraîne est due non seulement aux impuretés contenues dans le gaz résiduel de l'enceinte, mais également aux molécules lourdes des vapeurs d'huile donnant ainsi naissance à une précipitation possible des oxydes, des nitrures et des carbures. Cette contamination peut être évitée par l'emploi d'un piège à azote liquide qui condense les impuretés gazeuses et permet l'obtention d'un métal recristallisé parfaitement ductile, indépendamment de la grosseur du grain.

Les résultats présentés ici se rapportent au niobium laminé. Les examens ont été faits par micrographie optique et électronique, diffraction des rayons X et essais mécaniques.

Deux séries d'éprouvettes de traction, d'épaisseur de 0,5 mm, prélevées dans la même tôle, ont été recristallisées, l'une (A) sous vide dynamique normal de $10^{-5}$ mm de mercure, l'autre (B) dans des conditions identiques de température et de durée, toujours sous $10^{-5}$ mm de mercure mais avec insertion, entre le four et la pompe à diffusion, d'un écran refroidi par circulation d'azote liquide. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| | Échantillon. | Traitement de recristallisation. | Diamètre du grain (μ). | Striction Σ %. |
|---|---|---|---|---|
| *Série A* (*) | 38T | 1 650° C/15 mn | 35- 60 | Nulle |
| | 43 T | 1 700 » /30 » | 35-100 | » |
| | 39 T | 1 700 » /30 » | 80-100 | » |
| | 37 T | 1 700 » /40 » | 130 | » |
| | 37 L | 1 700 » /1 h 45 mn | 250 | » |
| *Série B* (**) | 46 T | 1 700° C/30 mn | 35- 80 | 48 |
| | 40 T | 1 700 » /30 » | 35- 90 | 43,5 |
| | 40 T | 1 700 » /30 » | 35-120 | 36,4 |
| | 45 T | 1 700 » /30 » | 35-130 | 54,3 |

(*) Échantillons traités sous vide dynamique normal de $10^{-5}$ mm de mercure.

(**) Échantillons traités sous vide dynamique de $10^{-5}$ de mercure avec piège à azote liquide.

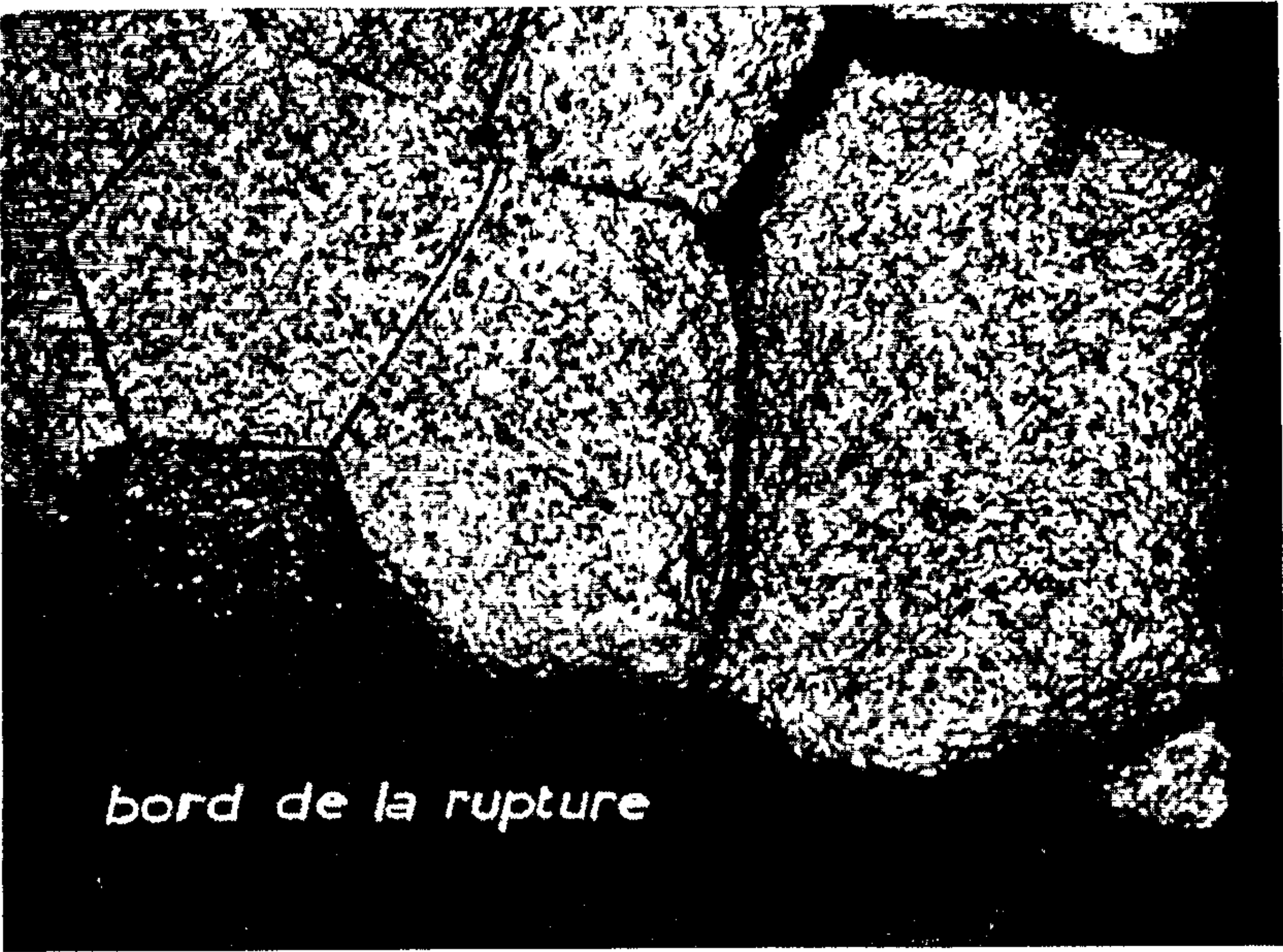



Fig. 1. — Échantillon de rupture de la série A (fragilisé). Attaque anodique (G × 1000).

Les essais de traction ont été faits à température ambiante, à la vitesse relative de $1,5 . 10^{-3}$/s. On remarque que dans la série A, quelle que soit la grosseur du grain recristallisé, la rupture se fait toujours sans striction sensible. Par contre, les éprouvettes de la série B sont toutes ductiles. Ainsi est-ce bien la qualité du vide lors du traitement thermique qui opère

la distinction dans le comportement ultérieur du métal. L'examen micrographique des éprouvettes après rupture (*fig.* 1 et 2) confirme la présence de précipitation dans la série A et son absence en B.

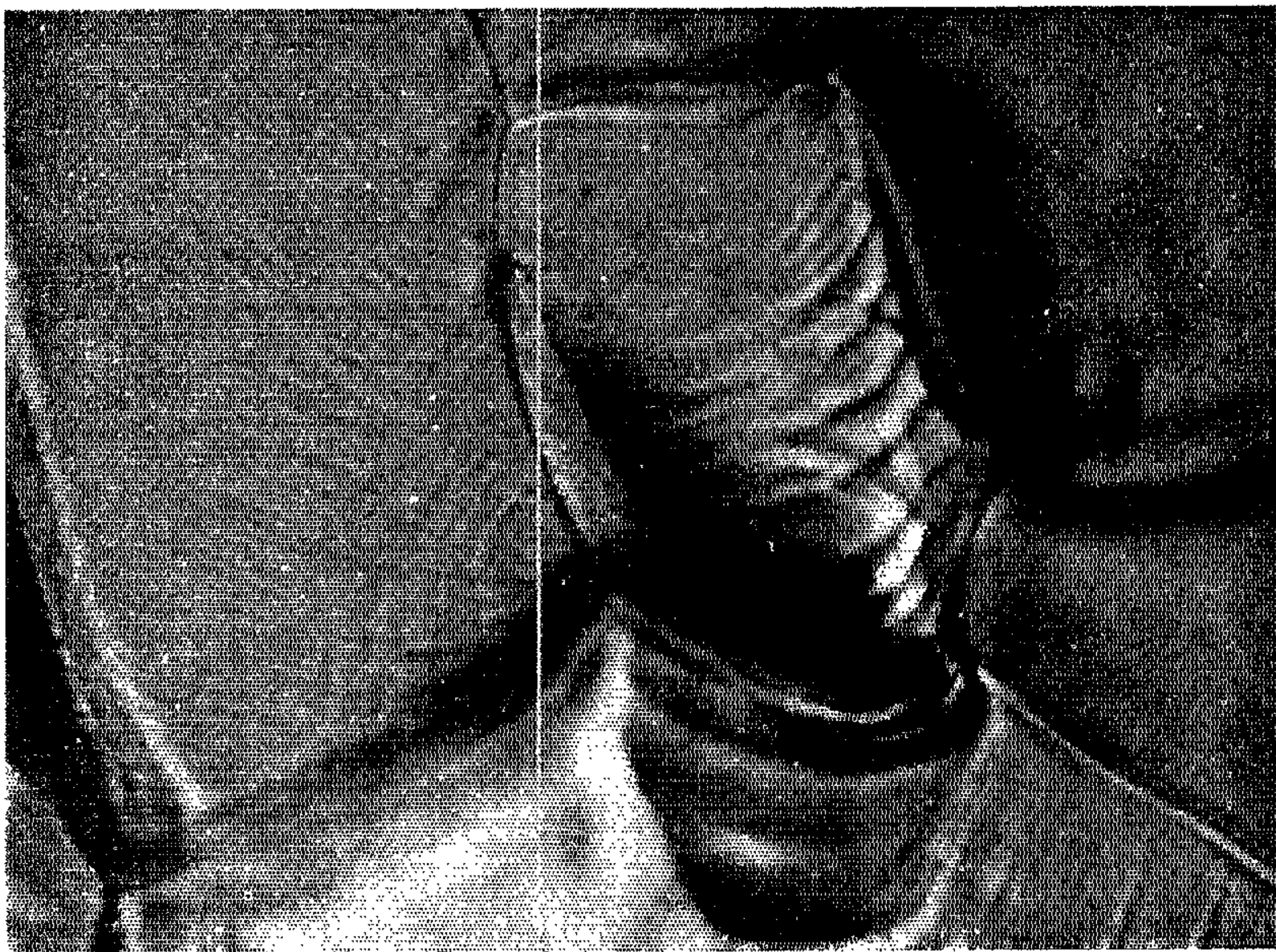


Fig. 2 — Échantillon de rupture de la série B (ductile). Attaque anodique (G × 1000).

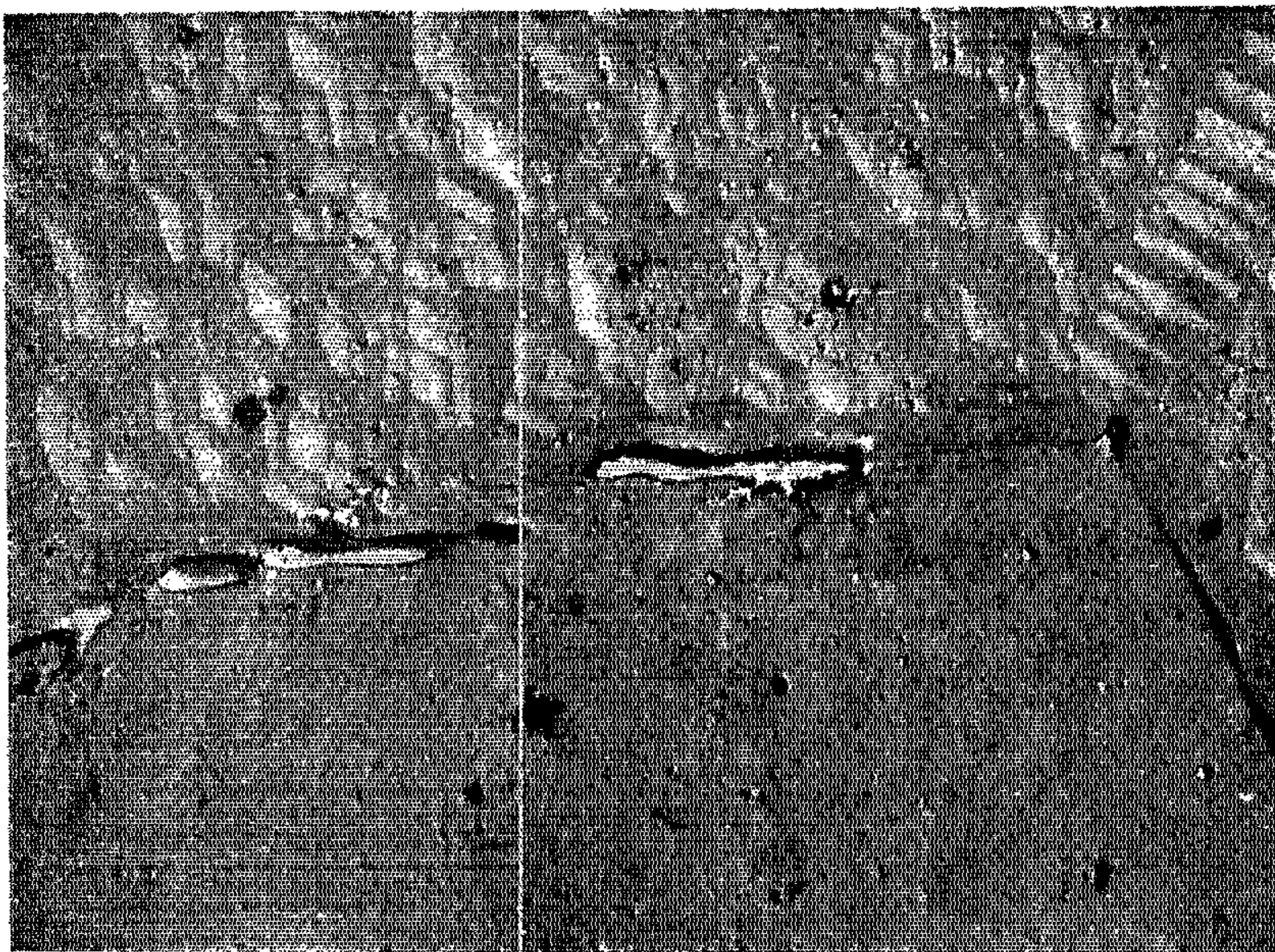


Fig. 3. — Alignement des précipités aux joints des grains dans un échantillon fragilisé. Micrographie électronique par réplique indirecte (G × 15 000).

Il semble donc établi que la fragilisation après recristallisation ne soit pas liée à l'augmentation de la grosseur des grains du métal mais à la contamination pendant le traitement de recristallisation. Le mécanisme de Koo — ségrégation aux joints des impuretés préexistantes — s'il existe, n'est pas le seul, car nous obtenons avec le même métal des échantillons ductiles exempts d'impuretés. Au cours de la recristallisation sous vide dynamique $\sim 10^{-5}$ mm de mercure, le métal absorbe des impuretés gazeuses de l'enceinte qui précipitent en surface, la fragilisent et favorisent la formation des criques sous faible contrainte (Smallman). L'effet d'entaille ainsi créé introduit dans l'échantillon un système de contraintes triaxial, capable de tripler le rapport $\sigma_{\text{tension}}/\sigma_{\text{cisaillement}}$.

Dans les conditions particulières de nos essais où les échantillons relativement minces de niobium ont été recristallisés à très haute température (environ 0,7 $T_f$) sous vide dynamique de $10^{-5}$ mm de mercure sans piège, c'est encore un autre mécanisme qui intervient. Les impuretés absorbées diffusent partiellement vers les joints de grains pour y former un réseau semi-continu des précipités (*fig.* 3). Les joints ainsi fragilisés conduisent à des ruptures intercristallines franches, sans déformation, comme le montre la figure 1.

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier dans les échantillons fragilisés la présence d'oxyde NbO de structure cubique.

(1) R. C. Koo, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 227, février 1963, p. 280.

(2) R. E. Smallman, J. Hernaez et M. A. Adams, *J. Inst. Met.*, avril 1963, p. 279.

(3) H. Bibring, *Colloque intern. Bomb. Ionique, C.N.R.S.*, Bellevue, 1961, Discussion, p. 81.

(*Office National de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractères cinétiques des réactions de l'oxyde de carbone sur le nickel divisé.* Note (*) de Mme **Marcelle Escoubes** et M. **Charles Eyraud**, présentée par M. Paul Pascal.

Le système nickel-oxyde de carbone peut être le siège de deux réactions, la carburation du nickel conduisant à $Ni_3C$ et la dismutation de l'oxyde de carbone, dont les énergies d'activation ont été calculées.

Un certain nombre d'auteurs ont étudié la réaction de l'oxyde de carbone et du nickel soit par méthode manométrique ([1]), soit pondéralement [([2]), ([3])], soit par magnétochimie ([4]) ou encore par microscopie électronique ([5]). Certains se sont attachés à mettre en évidence les domaines de stabilité des phases solides ([1]). D'autres ont envisagé divers processus de formation du carbone [([6]), ([7]), ([8])]. D'autres enfin se sont plus particulièrement attachés à une étude qualitative des mécanismes qui conduisent au carbure $Ni_3C$ dont les propriétés thermiques ([9]), chimiques ([10]), magnétiques ([11]) et cristallographiques [([12]), ([13])] ont été étudiées par ailleurs.

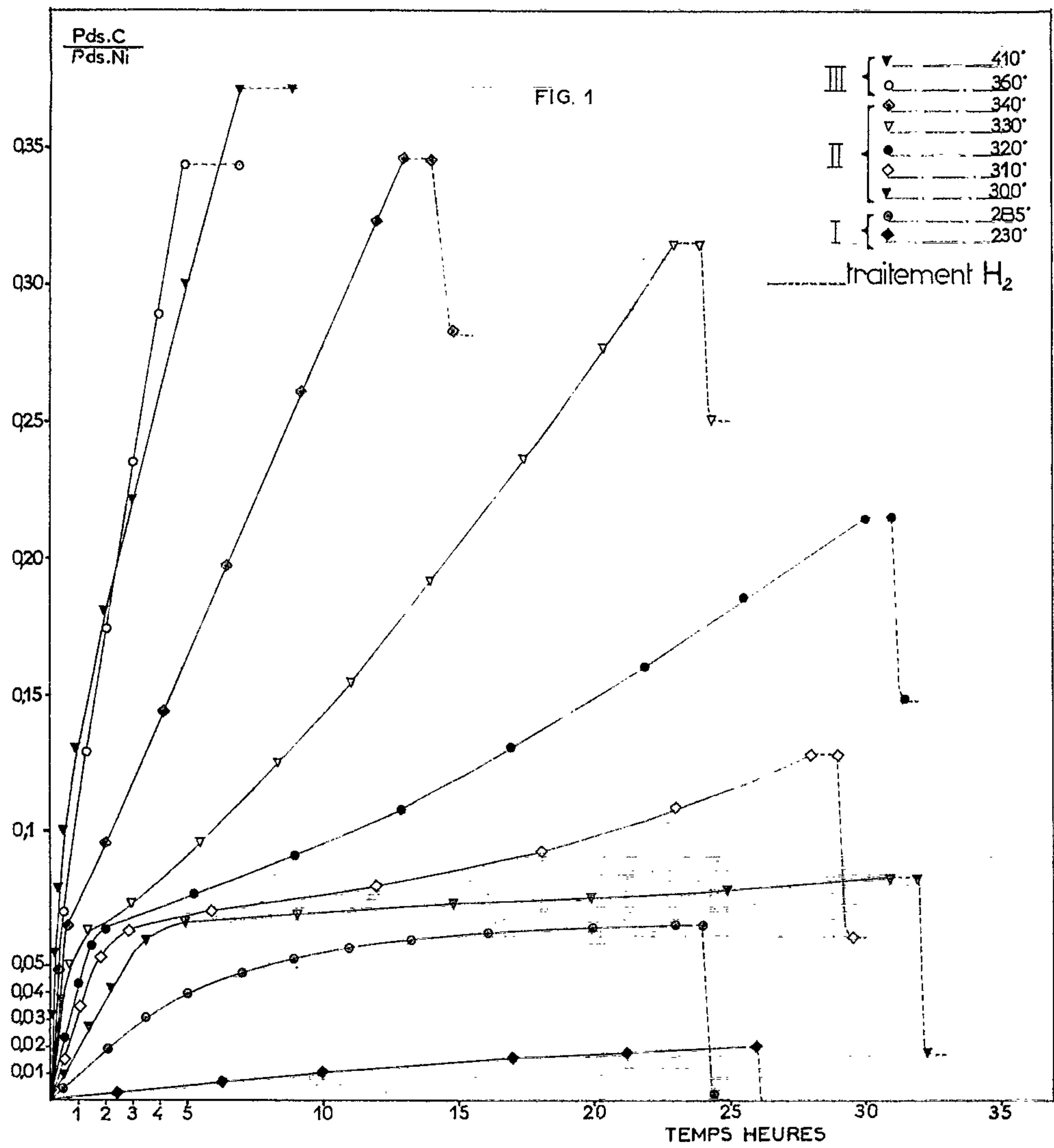
Nous avons entrepris de déterminer les variations de masse d'un échantillon de nickel ex formiate, de surface spécifique 25 $m^2/g$, suspendu au fléau d'une balance Ugine-Eyraud ([14]) et soumis à l'action de l'oxyde de carbone sous une pression de $0{,}26.10^5$ pascals à différentes températures comprises entre 230 et 410°C.

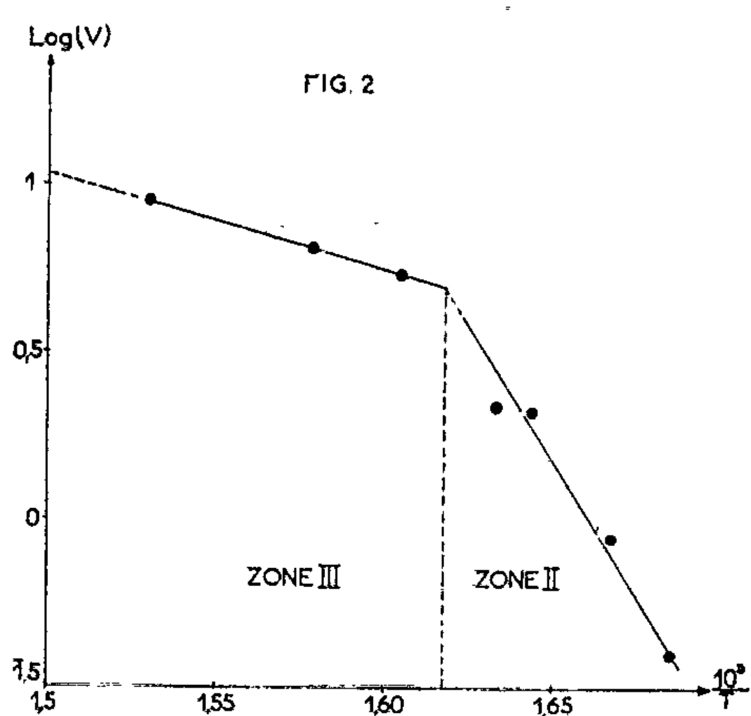
Les gains de poids isothermes font l'objet du réseau de courbes de la figure 1. On distingue trois domaines de températures : (I), (II) et (III).

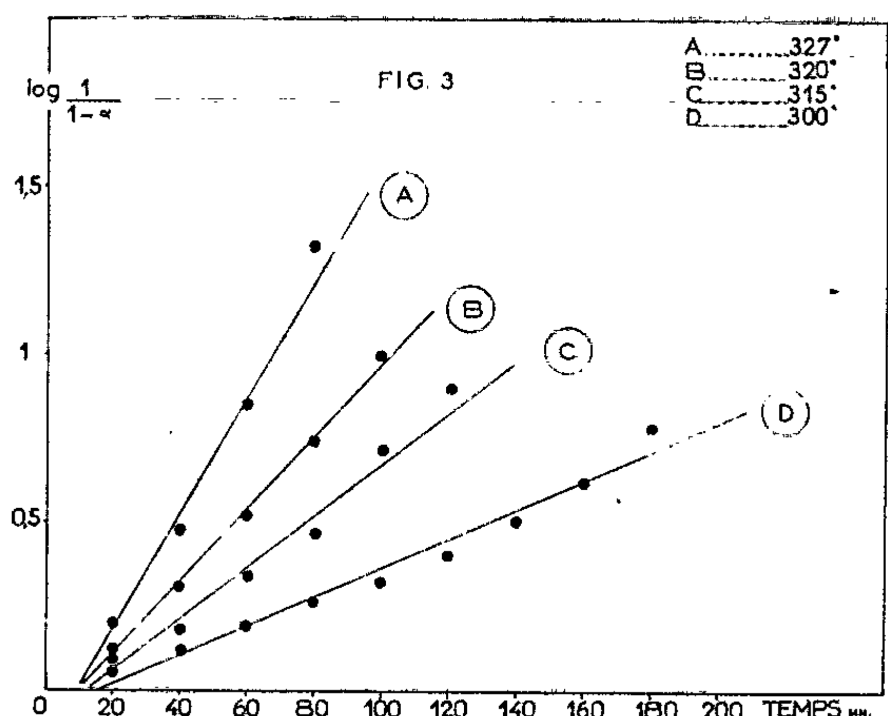
Dans le premier, $T < 300°C$, se forme exclusivement le carbure $Ni_3C$. Dans le deuxième, $300°C \leq T < 345°C$, la dismutation de l'oxyde de carbone se manifeste par un point d'inflexion au-delà de la formation totale de carbure et elle présente alors un caractère autocatalytique. Au-delà, il n'est plus possible de mettre en évidence la phase carbure $Ni_3C$ tant par étude thermomagnétique que par réaction de réduction à l'hydrogène à 270°. Nous avons en effet vérifié indépendamment qu'un traitement à l'hydrogène à 270° permettait de réduire sélectivement le carbure ([10]). Les variations de masse correspondantes sont représentées en tirets sur les courbes.

La température limite de carburation (345°C) est particulièrement bien mise en évidence sur la courbe de la figure 2 qui représente le logarithme de la vitesse de dismutation en fonction de $1/T$ pour un avancement de la réaction de 0,1. L'énergie d'activation de la dismutation entre 300 et 345°C (domaine II : de coexistence du carbure) est de 75 $kcal.mole^{-1}$. Au-delà (domaine (III), l'énergie d'activation a pour valeur 15 $kcal.mole^{-1}$.

La figure 3 montre, d'autre part, que la réaction de carburation (domaines I et II) est du premier ordre par rapport au nickel. L'énergie d'activation est de 35 $kcal.mole^{-1}$.


Pds.C / Pds.Ni
FIG. 1
III { 410° 360°
340°
II { 330° 320° 310° 300°
I { 285° 230°
traitement H2
TEMPS HEURES


Log(V)
FIG. 2
ZONE III
ZONE II


log 1/(1-α)
FIG. 3
A 327°
B 320°
C 315°
D 300°
TEMPS

Si l'on désire former, ou reformer (après traitement à l'hydrogène), le carbure sur un nickel comportant un dépôt de carbone, il est nécessaire de faire agir l'oxyde de carbone à une température inférieure à 290°C, la carburation est alors suivie d'une dismutation qui n'avait pas lieu à cette même température (domaine I) sur un nickel pur, la présence de carbone libre catalysant la réaction de dismutation aux dépens de la carburation au-delà de 290°C. L'allure des courbes de dismutation (domaine III) est compatible avec un phénomène diffusionnel à travers la couche de carbone formée. Cette réaction semble donc se produire à l'interface nickel-carbone.

(*) Séance du 8 avril 1963.


(1) J. BROMLEY et R. F. STRICKLAND-CONSTABLE, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1492-1500.

(2) A. BAHR et TH. BAHR, *Ber. d. Chem. Gesell*, 61 B, 1928, p. 2177.

(3) A. BAHR et TH. BAHR, *Ber. d. Chem. Gesell*, 63, 1930, p. 99.

(4) A. MICHEL, R. BERNIER et G. LE CLERC, *J. Chem. Phys.*, 47, 1950, p. 270.

(5) E. COX, K. R. LAWLESS et A. T. GWATHMEY, *Actes intern. Cong. Catalyse*, 2, n° 2, 1960, p. 1605-1614 et 1649-1651.

(6) L. J. E. HOFER, *U. S. Bur. Mines R. I.*, 1944, p. 3770.

(7) MACK CORMACK, *Thesis*, University of Leeds, 1946.

(8) W. BAUKLOH, B. CHATTERJEE et P. DAS, *Trans. Indian. Inst. of Metals*, 4, 1950, p. 272-278.

(9) L. J. E. HOFER, E. COHN et W. C. PEEBLES, *J. Phys. Coll. Chem.*, 54, 1950, p. 1161-1169.

(10) A. K. GALWEY, *J. Catalysis*, 1, n° 2, 1962, p. 227-234.

(11) LE CLERC et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1583.

(12) B. JACOBSON et A. WESTGREN, *Z. Phys. Chem.*, B 20, 1933, p. 361-367.

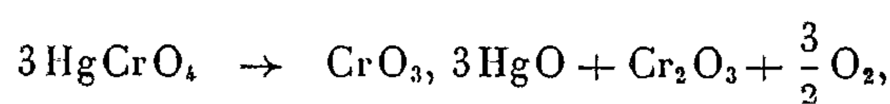
(13) S. NAGAKURA, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, n°-5, 1957, p. 482-494.

(14) M. COGNIAT, *Revue Mesures*, 307, décembre 1962, p. 1539-1545.


(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique des chromates mercuriques*. Note (*) de MM. **Jules Lamure** et **Jean-Louis Colas**, transmise par M. Georges Chaudron.

La thermogravimétrie et l'observation des diagrammes de rayons X ayant montré que la thermolyse du chromate normal $HgCrO_4$ donne d'abord lieu à la transformation



nous avons étudié la décomposition thermique du chromate basique $CrO_3, 3HgO$, en nous proposant de revenir ultérieurement sur celle du premier.

Les courbes de perte de masse en température linéairement croissante indiquant que l'élimination de l'oxyde mercurique se fait en deux temps, nous avons cherché à identifier et à isoler un éventuel composé intermédiaire par chauffage à température constante et suffisamment élevée pour que l'oxyde mercurique se dissocie et s'élimine régulièrement au fur et à mesure de sa mise en liberté.

Les courbes de décomposition en régime isotherme obtenues à différentes températures comportent toutes deux parties précédant le palier final CD correspondant à l'oxyde $Cr_2O_3$ résidu de la pyrolyse. On observe successivement en fonction du temps :

1° une décroissance rapide de la masse due à une perte simultanée d'oxyde mercurique et d'oxygène suivant une loi en apparence peu simple (trajet AB);

2° une diminution plus lente de la masse correspondant à l'élimination complète de l'oxyde mercurique (trajet BC).

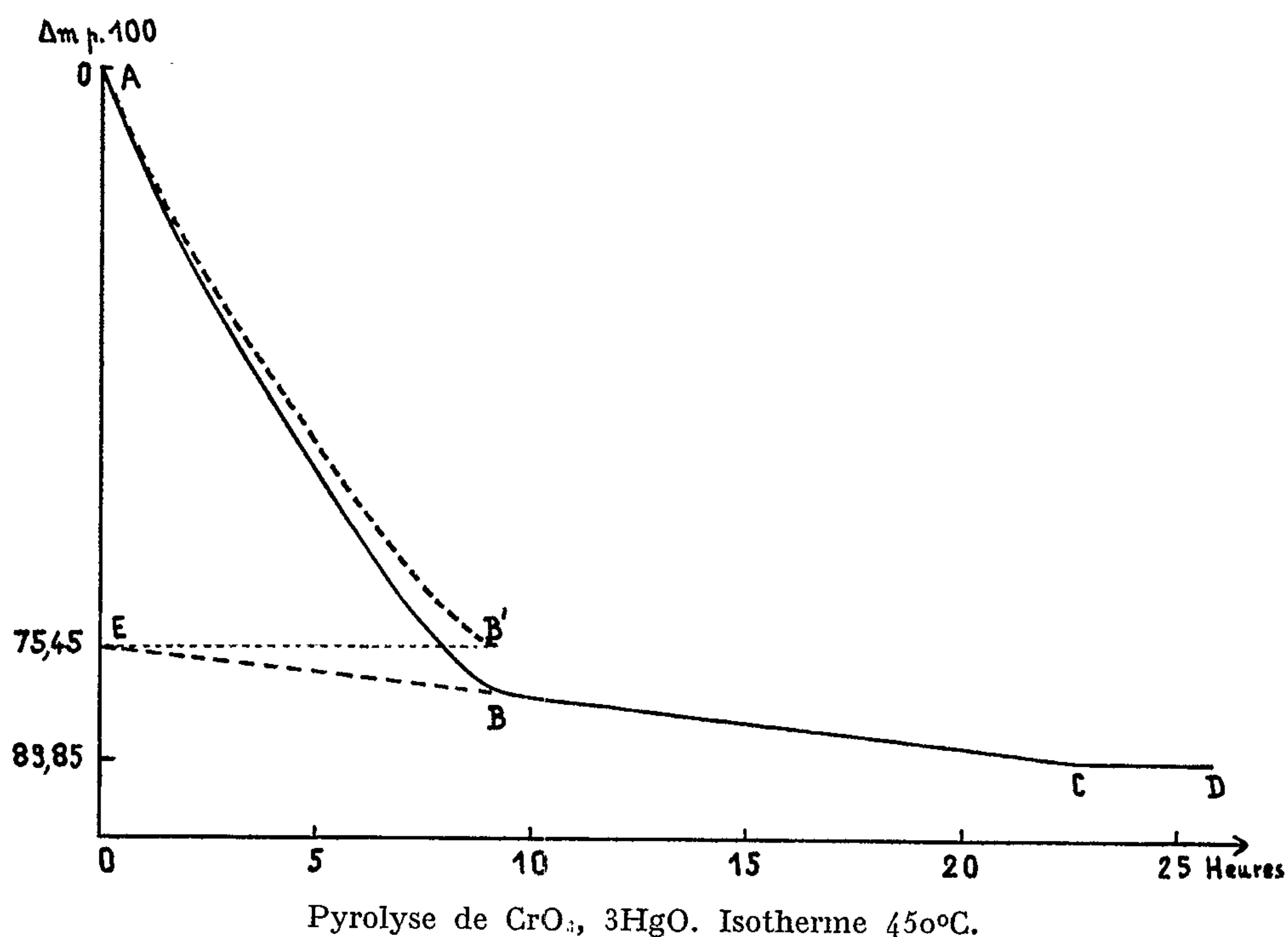
Il paraît légitime de faire l'hypothèse que la transformation représentée le long de BC commence dès le début de la pyrolyse du chromate. Le trajet AB correspondrait donc à la superposition de deux réactions s'accompagnant avec des vitesses différentes :

1° formation d'un composé intermédiaire assez peu stable à ces températures et contenant encore de l'oxyde mercurique (transformation I);

2° décomposition de ce produit se poursuivant seule le long de BC et aboutissant à l'oxyde $Cr_2O_3$ (transformation II).

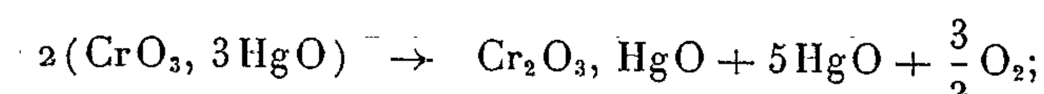
Aucun des essais effectués, même à température aussi peu élevée que possible, n'ayant permis d'obtenir un palier des masses et d'isoler le corps intermédiaire dont la teneur en oxyde mercurique diminue constamment quand on prolonge la durée du chauffage, nous avons cherché à en retrouver la formule par construction graphique.

En choisissant une température convenable pour que la transformation II soit lente on obtient une portion de courbe BC très aplatie qu'on peut pratiquement considérer comme une droite dans sa plus grande partie. L'extrapolation de BC jusqu'à l'instant zéro fournit le point E qui correspond à la perte de masse relative à la fin de la première transformation et permet de définir avec une assez bonne approximation une nouvelle origine des pertes de masse correspondant à la transformation II. Par différence on peut alors construire point par point la courbe AB′ repré-



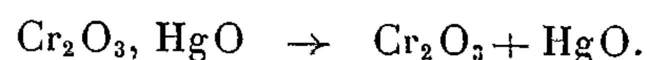

Pyrolyse de $CrO_3$, 3HgO. Isotherme 450°C.

sentant le premier processus de la décomposition. Notons que les courbes homologues à BC tracées à différentes températures concourent toutes sensiblement en ce même point E dont l'ordonnée est celle d'une perte de masse correspondant au départ de 5 mol de HgO à partir de 2 mol de $CrO_3$, 3HgO. Il faut donc admette que 1 mol de HgO s'élimine moins facilement que les autres et reste liée à $Cr_2O_3$. La décomposition peut donc se représenter par la formule suivante :



$$2(CrO_3, 3HgO) \rightarrow Cr_2O_3, HgO + 5HgO + \frac{3}{2}O_2;$$

elle est suivie de la dissociation de l'oxyde double :



$$Cr_2O_3, HgO \rightarrow Cr_2O_3 + HgO.$$

La justification de cette interprétation a été obtenue par analyse d'échantillons différents maintenus à 425°C pendant des temps variables, mais suffisamment longs pour que les points représentatifs de l'évolution de la

décomposition soient placés sur la portion sensiblement linéaire de BC. En prolongeant jusqu'à l'instant zéro la courbe de la variation de la composition du résidu, exprimée en moles de HgO pour 1 mole de $Cr_2O_3$, en fonction de la durée du chauffage on vérifie que cette variation est quasi linéaire et que le rapport tend vers 1, ce qui confirme l'étude thermogravimétrique et permet bien d'attribuer au composé intermédiaire la formule $Cr_2O_3$, HgO.

Pour interpréter le mode de décomposition le long du trajet AB′ nous avons appliqué différents types d'équations de la cinétique. Seule la loi de vitesse en régime de diffusion :

$$v = -\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k\,\mathrm{D}\alpha^{\frac{1}{3}}}{1-\alpha^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{ou} \qquad \alpha - \frac{3}{2}\alpha^{\frac{2}{3}} = k\,\mathrm{D}\,t + \mathrm{C^{te}}$$

($v$, vitesse; $\alpha$, fraction non décomposée; D, coefficient de diffusion) conduit à une représentation satisfaisante des résultats expérimentaux. De plus, la variation de la constante de vitesse $k$D en fonction de la température est conforme à la loi d'Arrhénius. L'évolution de la réaction paraît donc conditionnée par la diffusion des produits volatils de la décomposition à travers le composé qui en résulte.

*En résumé*, la thermolyse du chromate basique mercurique fournit un mélange d'oxyde double $Cr_2O_3$, HgO et d'oxyde HgO, mais la volatilité de l'oxyde mercurique rend le chromite de mercure très peu stable et difficile à isoler.

(*) Séance du 8 avril 1963.

*(Laboratoire de Chimie minérale, Institut Catholique, 12, rue Cassette, Paris.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés du tricarbonato-uranate manganeux.* Note (*) de M. **Bernard Monnaye**, présentée par M. Georges Champetier.

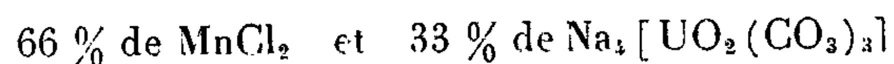
La préparation et les propriétés des tricarbonato-uranates alcalins sont connues depuis longtemps et ont été étudiées par de nombreux auteurs [(1) à (6)].

Plus récemment ont été préparés les tricarbonato-uranates d'argent (7) de baryum [(7), (8)], strontium, calcium, magnésium (8) et de lanthane (9).

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de réaliser la préparation du tricarbonato-uranate manganeux qui avait été tentée sans succès par Hedvall (7).

La réaction en solution a été étudiée à température constante selon la méthode des variations continues par des mesures de conductibilité électrique sur des mélanges de solutions de tricarbonato-uranate de sodium et de chlorure manganeux M/20.

La courbe de conductivité en fonction de la concentration présente un minimum net pour



$$66\ \%\ \text{de}\ MnCl_2 \quad \text{et} \quad 33\ \%\ \text{de}\ Na_4[UO_2(CO_3)_3]$$

et suggère la réaction suivante :



$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2\,MnCl_2 \rightarrow Mn_2[UO_2(CO_3)_3] + 4\,NaCl.$$

De fait, en mélangeant à 40° dans des proportions correspondant à la réaction ci-dessus des solutions concentrées de tricarbonato-uranate de sodium et de chlorure manganeux, on obtient immédiatement un précipité jaune clair dont l'analyse correspond bien à la formule $Mn_2[UO_2(CO_3)_3]$ à condition toutefois d'opérer sous atmosphère de gaz carbonique.

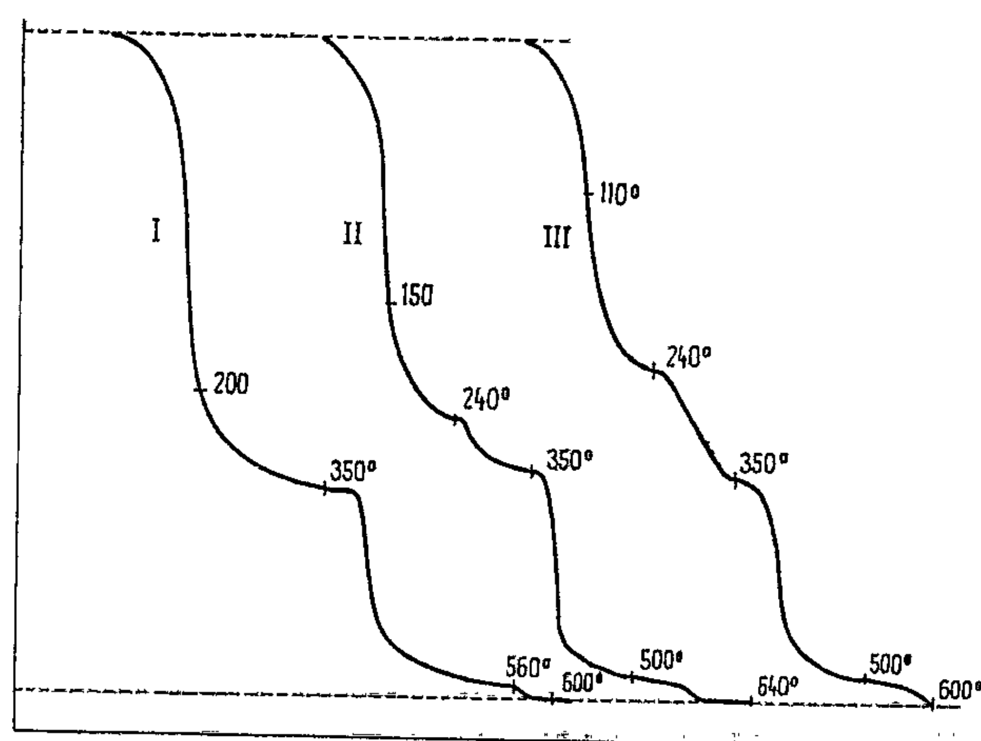
Le précipité obtenu est peu stable et ne peut être séché à l'étuve. Abandonné humide à la température ordinaire, il perd lentement du gaz carbonique avec brunissement dû à l'oxydation du manganèse. A 60°, la décomposition est très rapide. Cette instabilité est à rapprocher de celle du carbonate manganeux fraîchement précipité qui commence à se décomposer dès 70° (10).

L'étude thermogravimétrique effectuée à température linéairement croissante, met en évidence le rôle de l'eau adsorbée dans la stabilité du composé.

Sommairement essoré sur verre fritté, le précipité perd du gaz carbonique en quantité notable et de l'eau dès 35°; un palier apparaît vers 350° (courbe I). Puis une nouvelle perte de gaz carbonique a lieu entre 400 et 560° correspondant sensiblement à 2 mol de gaz carbonique.

Le même composé séché trois jours à 20° sur anhydride phosphorique en présence de gaz carbonique donne une courbe différente avec apparition d'un premier palier vers 240°, puis d'un deuxième vers 350°. La perte de gaz carbonique entre 240 et 350° correspond sensiblement à 0,5 mol et celle entre 350 et 560° à 2 mol (courbe II).

Enfin, après sept jours de déshydratation sur anhydride phosphorique, il y a perte de 1 mol de gaz carbonique entre 240 et 350°, puis perte de 2 mol entre 350 et 560° (courbe III).




Toutes ces courbes mettent en relief l'importance de l'eau dans la stabilité du composé qui semble s'hydrolyser dès la température ordinaire avec départ de gaz carbonique.

Signalons enfin que le tricarbonato-uranate manganeux humide ou séché à 35° sous atmosphère de gaz carbonique donne un spectre de rayons X bien défini, mais par un chauffage prolongé à 70° les raies disparaissent.

Quatre préparations différentes ont donné le même spectre; nous avons trouvé pour les trois raies les plus intenses les distances réticulaires suivantes :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $d$(Å) | 11,16 | 6,86 | 5,87 |
| Intensité relative | 100 | 79 | 77 |

Nous avons tenté par des mesures de tension de vapeur d'eau à température constante à l'aide d'un manomètre dérivé du tensiomètre de Frowein de mettre en évidence l'existence d'un ou plusieurs hydrates. Après chaque prélèvement de vapeur d'eau, la pression remonte lentement sans toutefois revenir à sa valeur initiale quelle que soit la durée de l'expérience.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, 3, n° 5, 1842, p. 189.
(2) E. F. Anthon, *Dingler's Journ.*, 156, 1860, p. 288.

(3) Aloy, *Thèse*, Toulouse, 1901.
(4) M. Bachelet, E. Cheylan, M. Douis et J. C. Goulette, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 55.
(5) M. Bachelet, E. Cheylan, M. Douis et J. C. Goulette, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 173.
(6) M. Bachelet, E. Cheylan, M. Douis et J. C. Goulette, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 441.
(7) J. A. Hedvall, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 225, 1925, p. 146.
(8) M. Bachelet, E. Cheylan, M. Douis et J. C. Goulette, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 565.
(9) M. Bachelet et H. Gueniffey, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 333.
(10) Cl. Duval, *Inorganic thermogravimetric analysis*, Elsevier Publ. Co., 1953.

*(Collège Scientifique Universitaire, de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de réaction de la vapeur d'eau sur l'uranium évaporé en couches minces.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Jean-Paul Santon**, transmise par M. Louis Néel.

La réaction de la vapeur d'eau sur l'uranium évaporé en couches minces a été étudiée pour des températures de 160 à 410°C et à des pressions comprises entre 1 et 15 mm de mercure. Le produit final de la réaction est $UO_2$. L'allure des courbes cinétiques obtenues et les variations de la vitesse de réaction en fonction de la température et de la pression, suggèrent l'intervention de deux processus distincts : diffusionnel à basse température, d'interface à plus haute température.

De nombreux auteurs ont étudié la réaction de la vapeur d'eau sur l'uranium massif [(1), (2), (3)] ou en poudre (4). Ces recherehes, conduites dans un but surtout technologique, n'ont pas permis de dégager une loi cinétique certaine pour la réaction et ont par ailleurs mis en évidence certains résultats surprenants (5) qu'on ne peut guère expliquer qu'en faisant intervenir l'influence d'impuretés dans le métal ou d'irrégularités de surface.

L'emploi de couches minces évaporées sous vide permet d'éliminer ces causes d'erreurs. Ces couches sont obtenues très pures par évaporation sous bombardement électronique d'échantillons préalablement carburés (6). Elles sont déposées sur un substrat métallique (Au ou Ta). Leur épaisseur est de l'ordre de 15 μ.

L'oxydation de ces couches par la vapeur d'eau est suivie dans une thermobalance de Mac Bain à enregistrement électronique, permettant d'apprécier le 1/100 de milligramme. L'échantillon est d'abord porté sous vide à la température de réaction (entre 160 et 410°C), puis la balance est mise en communication avec un réservoir d'eau maintenu à une température connue, la pression de vapeur d'eau variant de 1 à 15 mm de mercure. On enregistre l'accroissement de la masse de l'échantillon en fonction du temps.

Le seul produit formé décelable aux rayons X est le dioxyde $UO_2$ conformément à tous les rapports consultés, sauf (1). Bien que cet oxyde n'existe aux températures étudiées que sous une seule variété cristalline, il se présente sous plusieurs aspects (couche brune cohérente à moins de 210°C, poudre brune et fine au-dessus de 210°C, tendant à devenir noire et grossière quand on augmente la température de réaction).

L'hydrure $UH_3$, parfois signalé (4), n'a pu être mis en évidence, bien que sa formation, en petite quantité, par action de l'hydrogène dégagé sur l'uranium résiduel ne puisse être exclue, du moins aux plus basses des températures étudiées.

Les courbes de la figure 1 représentent l'augmentation de masse par centimètre carré de l'uranium, sous une pression de vapeur d'eau de 4,57 mm de mercure (réservoir d'eau à 0°). Au-dessous de 210°, ces courbes, après une période de latence, puis d'accélération, sont d'abord d'allure parabolique, puis présentent une cassure après laquelle la cinétique devient linéaire, la partie parabolique durant d'autant plus longtemps que la température est plus basse. Vers 210-230°C on peut observer des courbes en escaliers ([7]) résultant de ruptures successives de la couche d'oxyde. Au-delà de 230°C, la partie parabolique n'est plus observable et la réaction,

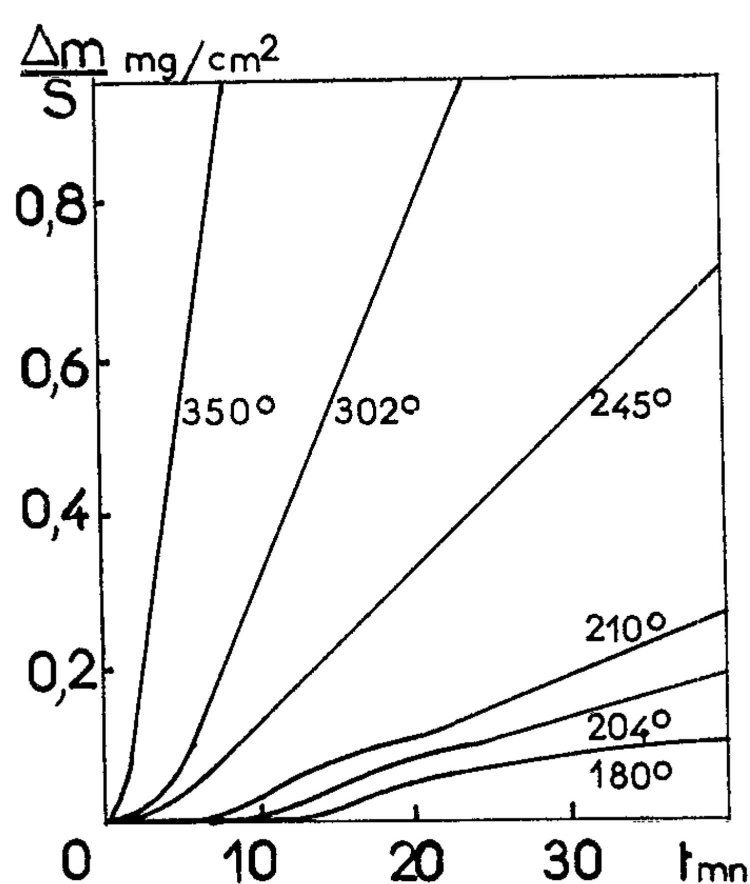


Fig. 1.

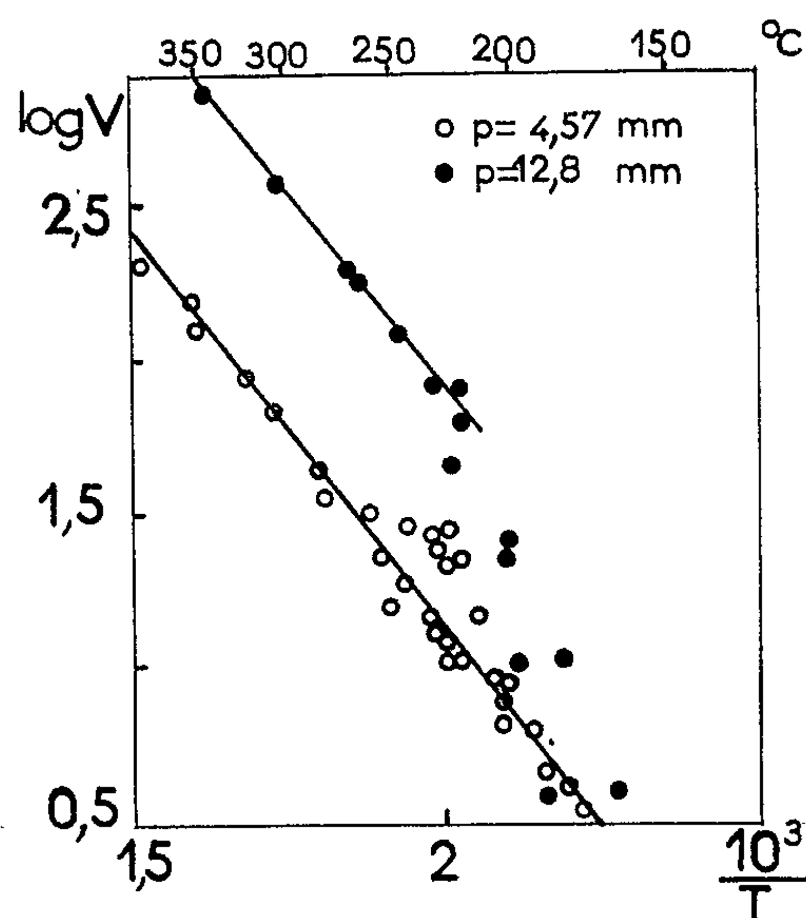


Fig. 2.

après une période d'accélération, suit une loi linéaire presque jusqu'à la fin. La surtempérature, due à l'échauffement de l'échantillon par la chaleur dégagée par la réaction ne dépasse pas 30 à 250°C.

Sur la figure 2 ont été reportés en coordonnées log V, 1/T, les points représentant la vitesse de la réaction pour deux pressions de vapeur d'eau différentes (4,57 et 12,8 mm de mercure). L'alignement des points est relativement satisfaisant pour les températures supérieures à 250°C et conduit à une énergie d'activation de 11,5 kcal/mole, déjà signalée par ([4]). Dans ce domaine de température, la vitesse croît avec la pression de la vapeur d'eau, ce qui déplace parallèlement à elles-mêmes les droites d'Arrhénius.

Quand la température s'abaisse, la dispersion des points augmente et l'influence de la pression diminue.

Cette coïncidence des deux phénomènes, jointe à l'allure différente des courbes à haute et basse température, le passage d'une allure à l'autre se faisant précisément à la même limite de 200-250°, nous autorise à

admettre deux mécanismes différents, avec une transition continue de l'un à l'autre entre 200 et 250° :

— un processus diffusionnel dans une couche de dioxyde $UO_2$, conduisant à basse température à une cinétique parabolique, puis linéaire (diffusion dans une couche d'épaisseur constante), peu influencée par la pression;

— un processus d'interface aux températures plus élevées, avec une cinétique linéaire fortement influencée par la pression.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) T. WATHEN, Rapport B. R.-223 A, I. C. I., 1943; cité d'après PASCAL, *Traité de Chimie minérale*.

(2) R. A. HUDDLE, *A. E. R. E. Harwell*, Rapport M. R. 1281, 1953.

(3) J. B. SCHROEDER, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 486.

(4) C. MOREAU et J. BARNOUD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1495.

(5) B. E. HOPKINSON, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 102.

(6) W. J. DEISS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 671.

(7) Y. ADDA, Rapport C. E. A. 757, 1958.

(*Centre d'Études nucléaires de Grenoble, Section de Métallurgie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitutions nucléophiles sur les α-bromodiesters.* Note (*) de M. **René Gelin** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les diesters α-halogénés ont déjà été introduits dans diverses réactions de condensation (Reformatsky, Darzens, Synthèses maloniques, etc.) mais la substitution nucléophile de l'atome d'halogène permet aussi l'obtention d'éthers, d'alcools, de thiols, d'amines, de dérivés nitrés. Au cours des réactions de substitution par des réactifs nucléophiles, donc basiques, l'enlèvement d'une molécule d'acide halogéné fournit en même temps le diester éthylénique. Cette réaction d'élimination devient prépondérante dans l'action de bases fortes sur l'α-bromosuccinate d'éthyle.

Par substitution nucléophile nous avons préparé des α-nitrodiesters, des α-aryloxydiesters et des α-dialkylaminodiesters.

1. Synthèse d'α-nitrodiesters. — Les nitrites alcalins réagissent sur les α-bromoesters pour donner des α-hydroximinoesters (1). Cette réaction a permis à Treibs et Reinheckel (2) de préparer l'α-hydroximinoadipate d'éthyle. Kornblum et coll. (3) par l'emploi de diméthylformamide comme solvant ont pu obtenir avec de bons rendements des α-nitroesters.

Le nitrosuccinate d'éthyle aurait été obtenu (4) par oxydation du nitrososuccinate d'éthyle par l'eau oxygénée, mais déclaré indistillable. Par contre, l'α-nitroglutarate d'éthyle est facilement préparé par addition du nitroacétate d'éthyle sur l'acrylate d'éthyle (5).

En utilisant le diméthylformamide comme solvant (3) nous avons obtenu les 3-nitroesters correspondants aux 3-bromoesters étudiés (succinique, glutarique, adipique).

*α-nitrosuccinate d'éthyle :*



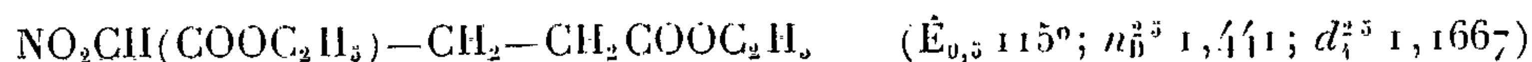
$NO_2CH(COOC_2H_5)—CH_2—COOC_2H_5$ (Ê$_1$ 116°; Ê$_3$ 132-133°).

Analyse : $C_8H_{13}O_6N$, calculé %, N 6,39; trouvé %, N 6,17.

Soluble dans la potasse à 20 %.

A la distillation on recueille une importante fraction de maléate d'éthyle.

*α-nitroglutarate d'éthyle :*



$NO_2CH(COOC_2H_5)—CH_2—CH_2COOC_2H_5$ (Ê$_{0,5}$ 115°; $n_D^{25}$ 1,441; $d_4^{25}$ 1,1667)

en accord avec la littérature [(5), (6), (7)].

*α-nitroadipate d'éthyle :*



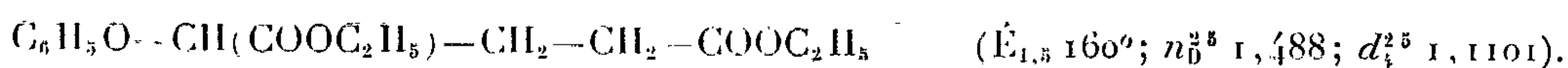
$NO_2CH(COOC_2H_5)(CH_2)_3—COOC_2H_5$ (Ê$_{0,7}$ 134°; Ê$_1$ 140°).

2. Préparation d'α-aryloxydiesters. — Dans la réaction avec les phénates alcalins l'α-bromosuccinate d'éthyle perd simplement HBr mais les deux autres α-bromodiesters fournissent les α-aryloxydiesters.

Dans 250 ml d'alcool absolu on dissout 23 g de sodium, puis on fait tomber 1 mole de phénol en solution dans 100 ml d'alcool, on ajoute 1 mole d'ester bromé en 15 mn, on porte au bain-marie bouillant pendant 3 h.

On chasse l'alcool, on reprend à l'eau, on lave à la soude à 10 %, puis à l'eau la couche organique, on sèche et l'on distille.

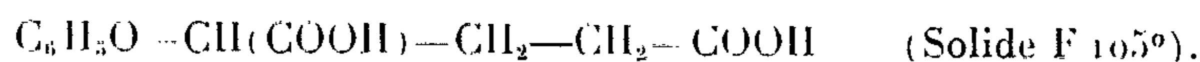
*α-phénoxyglutarate d'éthyle :*



$C_6H_5O-CH(COOC_2H_5)-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ (É$_{1,5}$ 160°; $n_D^{25}$ 1,488; $d_4^{25}$ 1,1101).

Analyse : $C_{15}H_{20}O_5$, calculé %, C 64,27; H 7,19; trouvé %, C 64,10; H 7,14.

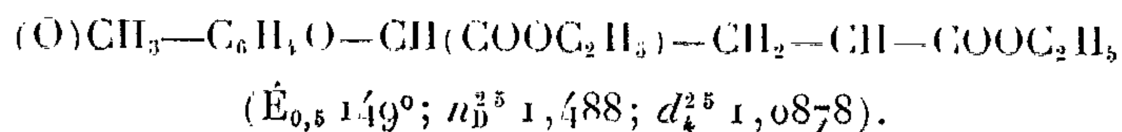
*Acide α-phénoxyglutarique :*



$C_6H_5O-CH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$ (Solide F 105°).

Analyse : $C_{11}H_{12}O_5$, calculé %, C 58,92; H 5,40; trouvé %, C 58,79; H 5,57.

*α-o-crésoxyglutarate d'éthyle :*

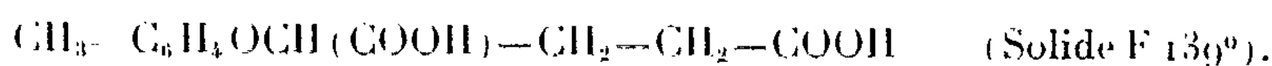


$(O)CH_3-C_6H_4O-CH(COOC_2H_5)-CH_2-CH-COOC_2H_5$

(É$_{0,5}$ 149°; $n_D^{25}$ 1,488; $d_4^{25}$ 1,0878).

Analyse : $C_{16}H_{22}O_5$, calculé %, C 65,29; H 7,53; trouvé %, C 65,22; H 7,55.

*Acide α-o-crésoxyglutarique :*

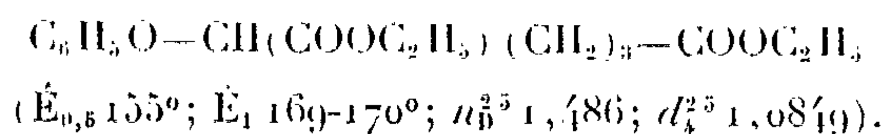


$CH_3-C_6H_4OCH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH$ (Solide F 139°).

Analyse : $C_{12}H_{14}O_5$, calculé %, C 60,50; H 5,92; trouvé %, C 60,73; H 5,99.

Nous avons également préparé des aryloxydiesters et des aryloxydiacides en utilisant les *m* et *p*-crésols, divers xylénols, l'α et le β-naphtol et les nitrophénols.

*α-phénoxyadipate d'éthyle :*

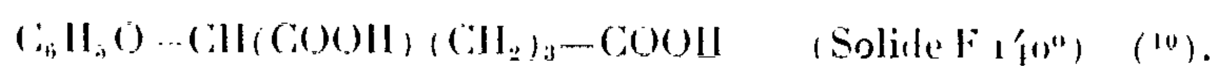


$C_6H_5O-CH(COOC_2H_5)(CH_2)_3-COOC_2H_5$

(É$_{0,5}$ 155°; É$_1$ 169-170°; $n_D^{25}$ 1,486; $d_4^{25}$ 1,0849).

Analyse : $C_{16}H_{22}O_5$, calculé %, C 65,29; H 7,53; trouvé %, C 65,32; H 7,10.

*Acide α-phénoxyadipique :*



$C_6H_5O-CH(COOH)(CH_2)_3-COOH$ (Solide F 140°) [10].

L'α-phénoxyadipate d'éthyle se cyclise suivant Dieckman en donnant la phénoxycyclopentanone carboxylate d'éthyle qui, saponifiée et décarboxylée conduit à la phénoxy-2 cyclopentanone déjà préparée par Mousseron, Jacquier et Fontaine [8] à partir de l'α-bromocyclopentanone.

*Phénoxy-3 cyclopentanone-2 carboxylate d'éthyle.* — Rdt 62 %; $\acute{E}_{1,2}$ 163-164°; $n_D^{25}$ 1,531; $d_4^{25}$ 1,1592.

Analyse : $C_{14}H_{16}O_4$, calculé %, C 67,73; H 6,50; trouvé %, C 67,75; H 6,58.

Semicarbazone : F 145° (microscope).

Analyse : $C_{15}H_{19}O_4N_3$, calculé %, N 13,76; trouvé %, N 13,82.

*α-phénoxycyclopentanone* (décarboxylation du corps précédent). — Rdt 60 %; $\acute{E}_1$ 128-130°.

Semicarbazone : F 205° (microscope) (Mousseron, 210°).

La même phénoxycyclopentanone a été obtenue en traitant le phénoxy-diacide par de la baryte à 290° (mauvais rendement).

3. Synthèses d'α-aminodiesters. — Les esters α-aminés sont le plus souvent préparés par la méthode de Gabriel et les dérivés N-alcoylés sont obtenus à partir des esters α-aminés en les traitant par des halogénures d'alcoyles. Cette méthode n'est plus valable quand il s'agit de synthétiser des pyrolidyl ou des pipéridylesters. Il faut alors faire agir la base azotée sur l'ester α-halogéné.

En faisant réagir dans le benzène 0,52 mole d'amine sur 0,25 mole de diester halogéné nous avons préparé divers α-aminodiester. Nous avons utilisé la pyrolidine, la pipéridine, la morpholine, la pipérazine et la diéthyl-amine.

L'α-diéthylaminoadipate d'éthyle a déjà été préparé par alcoylation de l'amine ([9]) ainsi que l'α-pipéridinoadipate d'éthyle ([11]).

Nous ne décrivons ci-dessous que les dérivés de la pyrolidine :

*α-(pyrolidyl-1) succinate d'éthyle.* — Rdt 75 %; $\acute{E}_1$ 116°; $n_D^{25}$ 1,453; $d_4^{25}$ 1,0523.

Analyse : $C_{12}H_{21}O_4N$, calculé %, C 59,24; H 8,70; N 5,76; trouvé %, C 59,20; H 8,61; N 5,79.

*α-(pyrolidyl-1) glutarate d'éthyle.* — Rdt 42 %; $\acute{E}_1$ 128°; $n_D^{25}$ 1,455; $d_4^{25}$ 1,0425.

Analyse : $C_{13}H_{23}O_4N$, calculé %, C 60,68; H 9,01; N 5,44; trouvé %, C 60,39; H 8,97; N 5,67.

*α-(pyrolidyl-1) adipate d'éthyle.* — Rdt 62 %; $\acute{E}_1$ 138°; $n_D^{25}$ 1,4566; $d_4^{25}$ 1,0309.

Analyse : $C_{14}H_{25}O_4N$, calculé %, C 61,96; H 9,29; N 5,16; trouvé %, C 62,22; H 9,28; N 5,30.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Leperq, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 9, 1893, p. 630.

(2) W. Treibs et H. Reinheckel, *Ber.*, 89, 1956, p. 516.

(3) N. Kornblum, R. K. Blackwood et J. W. Powers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2507.

(4) Schmidt et Widman, *Ber.*, 42, p. 500.

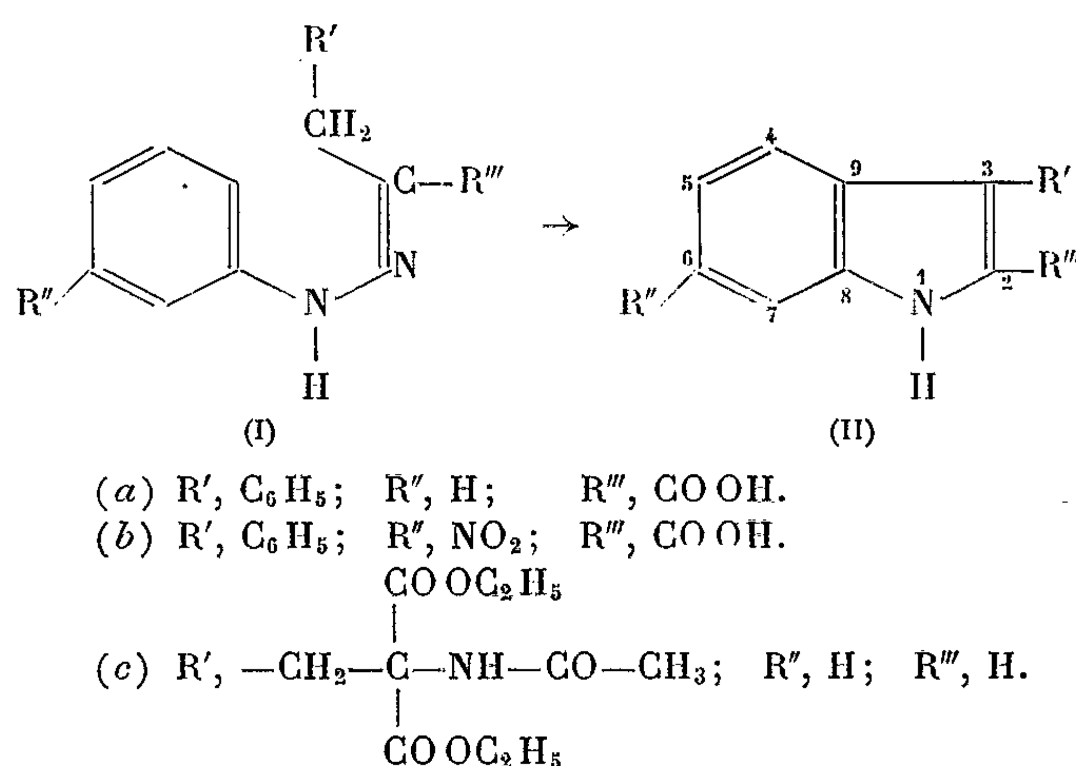
(5) LEONARD et SCHOEMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1763.
(6) BOYD et LESHIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2675.
(7) Brevet U. S. n° 2.606.921, 12 août 1952.
(8) MOUSSERON, R. JACQUIER et A. FONTAINE, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 773.
(9) F. WILLE, DIR, HEITZER et SCHNEIDMEIR, *Ann. Chem.*, 603, 1957, p. 22.
(10) J. W. CORNFORTH, G. H. HUGUES et F. LIONS, *J. Proc. Roy. Soc.*, N. S. Wales, 71, 1938, p. 323.
(11) H. WALTHER, W. TREIBS et K. MICHAELIS, *Ber.*, 89, 1956, p. 60.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'utilisation de l'acide formique comme agent de cyclisation dans la synthèse des indoles par la méthode de Fischer.* Note de MM. **Akhlaq R. Kidwai** et **Naseem H. Khan**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide formique peut être employé avantageusement comme agent de cyclisation dans la synthèse de Fischer pour la préparation des indoles.

Cette synthèse des indoles (II) consiste en la cyclisation de phénylhydrazones simples ou substituées (I) d'aldéhydes, cétones ou acides cétoniques. Les agents de cyclisation généralement employés sont : le chlorure de zinc, le trifluorure de bore, les acides sulfurique, acétique ou polyphosphorique, ou encore une solution aqueuse d'acide acétique ou chlorhydrique, ou enfin une solution alcoolique d'acide chlorhydrique ([1]).




[Pour (II *b*), R'' est en position 4 ou 6],

Dans un essai de réduction des phénylhydrazones par l'acide formique, nous avons remarqué que cet acide est un bon agent de cyclisation pour la synthèse des indoles. On opère par chauffage d'une suspension composée de 1 g de phénylhydrazone dans 40 ml d'acide formique à 50 %, à reflux pendant 4 h; puis le mélange réactionnel est évaporé à sec au bain-marie sous pression réduite et le résidu est dissous dans l'eau et lavé à l'éther. La phase éthérée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium et la couche alcaline est ensuite traitée par du charbon actif. On filtre, on acidifie et l'indole précipite. Dans le cas de (II *c*), le traitement par $HNaCO_3$ n'est pas nécessaire, l'indole est recueilli dans la couche éthérée.

Ainsi la phénylhydrazone de l'acide phénylpyruvique (I *a*) donne le phényl-3 indole-acide carboxylique-2 (II *a*) avec un rendement de 91 %; la *m*-nitrophénylhydrazone de l'acide phénylpyruvique (I *b*) donne le

nitrophényl-3 indole-acide carboxylique-2 (II *b*) avec un rendement de 70 %. Dans ce dernier cas, deux structures (nitro-4 ou nitro-6) sont possibles pour l'indole (II *b*) selon la position du groupement —$NO_2$ en ortho ou en para par rapport au carbone-9 sur lequel s'effectue la cyclisation. Un travail est en cours pour déterminer cette position. La phénylhydrazone de la γ-acétamide γ, γ-dicarbéthoxybutyraldéhyde (I *c*) [2] en présence d'acide formique, se cyclise également en indole (II *c*) (Rdt 63 %).

Par contre, un résultat négatif a été enregistré en ce qui concerne les phénylhydrazones de l'acide pyruvique et de l'acétaldéhyde, mais ces deux hydrazones ne peuvent pas non plus être cyclisées par les autres agents précédemment cités [3].

Les indoles suivants ont été préparés :

(II *a*), F 186° (cristallisé dans l'alcool). Analyse : $C_{15}H_{11}O_2N$, calculé %, C 75,93; H 4,67; N 5,90; trouvé %, C 75,75; H 4,79; N 6,09.

(II *b*), F 247°,5 (cristallisé dans l'alcool + eau). Analyse : $C_{15}H_{10}O_4N_2$, calculé %, C 63,83; H 3,57; N 9,93; trouvé %, C 64,11; H 3,70; N 9,66.

(II *c*), F 158° (cristallisé dans le benzène-éther de pétrole). Analyse : $C_{18}H_{22}O_5N_2$, calculé %, C 62,41; H 6,40; N 8,09; trouvé %, C 62,01; H 6,42; N 8,00.

(1) R. C. Elderfield, *Heterocyclic compounds*, J. Wiley, 3, 1952, p. 8.

(2) Donald T. Warner et Owen A. Moe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2765-2767.

(3) H. R. Snyder et Curtis Smith. *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2452-2454.

(*Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh, U. P., Inde.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude de la muscovite déshydratée, entre* 700 *et* 1000°C. Note de M. **Jean-Pierre Eberhart**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours du chauffage de la muscovite, on peut distinguer deux stades. Le premier commence aux environs de 700°C avec le départ de 4 mol d'eau par maille [(1), (2), (3)]. Cette déshydratation ne détruit pas le réseau cristallin du minéral, mais on observe une augmentation des paramètres de la maille. Après chauffage à 900°, les paramètres sont : $a = 5,23 \pm 0,02$ Å; $b = 9,20 \pm 0,02$ Å; $c = 20,20 \pm 0,02$ Å; $\beta = 94°30' \pm 30'$. (Avant chauffage : $a = 5,20 \pm 0,02$ Å; $b = 9,02 \pm 0,02$ Å; $c = 20,05 \pm 0,02$ Å; $\beta = 95°20' \pm 30'$.)

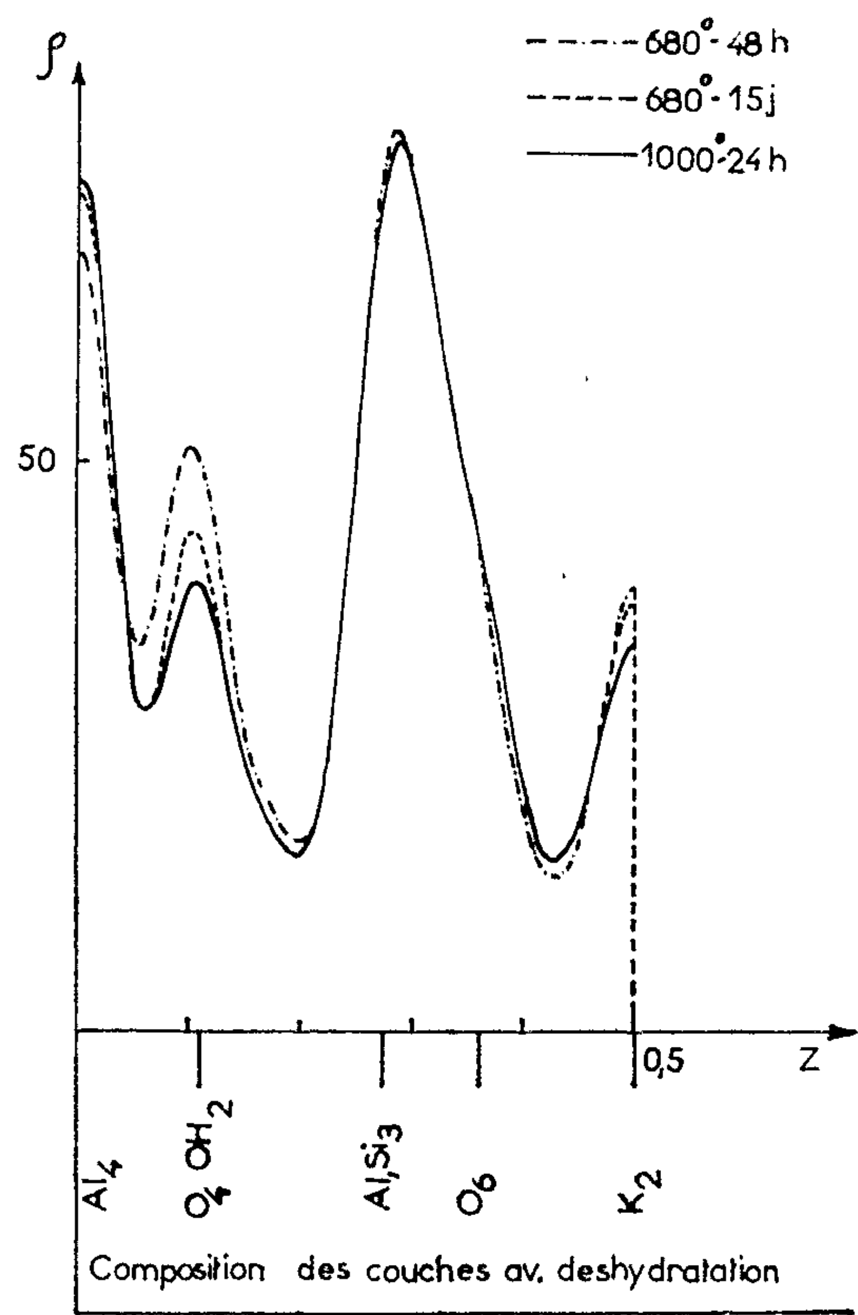
Le paramètre $b$ devient supérieur à $a\sqrt{3}$ : On s'écarte donc de la symétrie hexagonale. L'angle $\beta$ ne varie pratiquement pas. Les mesures ont été faites après refroidissement, sur une muscovite de Bengale peu substituée.

Le second stade apparaît vers 1050°C. Le réseau de la muscovite est détruit et de nouvelles phases cristallines apparaissent, dont la plus importante est une phase du type spinelle [(3), (4)]. Ce deuxième stade fera l'objet d'une publication ultérieure.

On peut donc parler d'une phase anhydre de la muscovite entre 700 et 1000°C, phase qui garde la structure en feuillets. La muscovite déshydratée est constituée par des lamelles microscopiques séparées par des cassures dont la direction générale est parallèle à [100] (2). Par microdiffraction électronique sur une lamelle isolée, on observe un diagramme de monocristal. Les lamelles sont inclinées les unes par rapport aux autres. Ceci est mis en évidence par des diagrammes de rayons X monochromatiques obtenus avec une lame de clivage de muscovite déshydratée immobile et perpendiculaire au faisceau. On observe les réflexions $\bar{1}10$, 110, 020 qui peuvent s'expliquer par une rotation des lamelles autour d'un axe situé dans le plan (001).

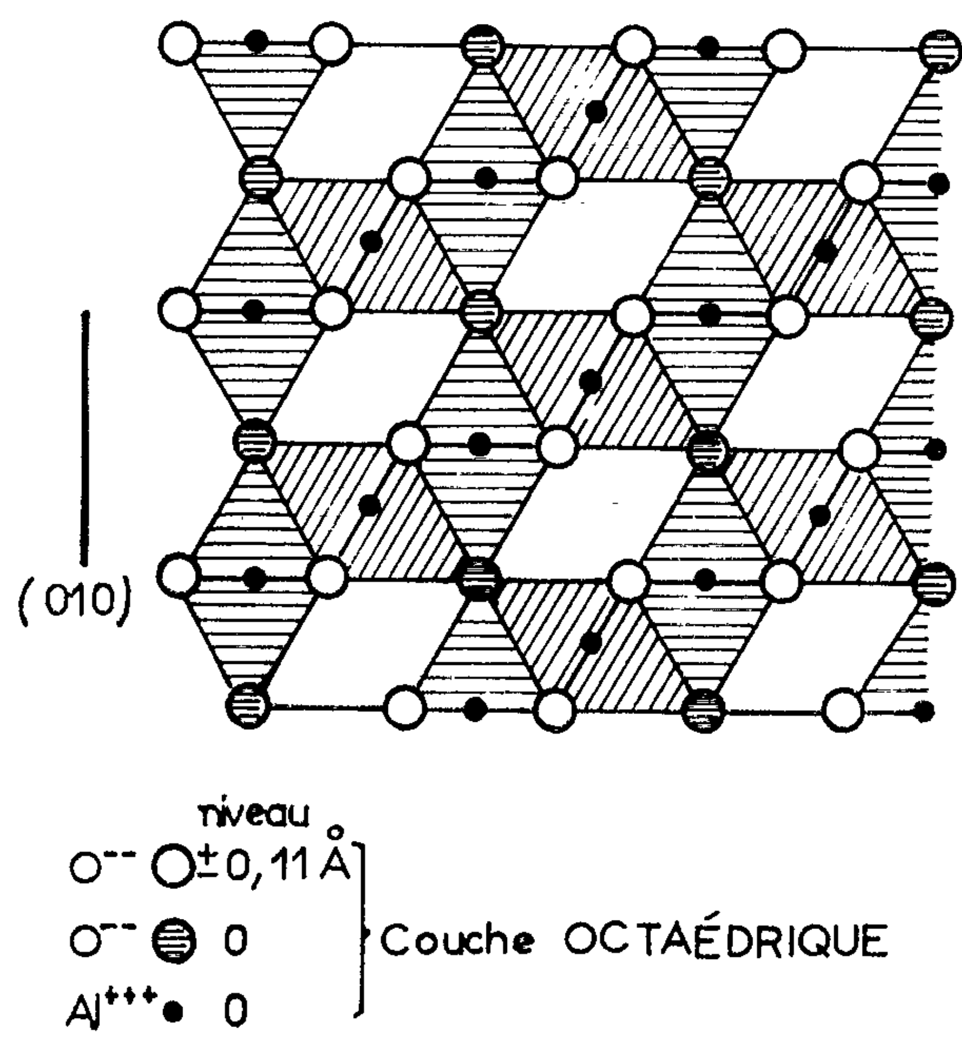
Nous avons étudié les modifications de la structure de la muscovite après chauffage à différentes températures et pour différents taux de déshydratation. Nous avons mesuré l'intensité des réflexions $00l$ jusqu'à 0026 ($K_\alpha$ cuivre) et établi une synthèse de Fourier à une dimension donnant la projection de la densité électronique suivant la normale aux feuillets. Les courbes de densité électronique ont été comparées aux pics synthétiques calculés avec le même nombre de termes d'après la structure de la muscovite.

Résumé des résultats. — 1° *Désordre suivant la normale aux feuillets.* — Au cours de la déshydratation le réseau de la muscovite se déforme. Les raies de diffraction s'élargissent et la convergence de la série des intensités observées augmente. Pour obtenir la même convergence de la série des facteurs de structure calculés, on utilise en plus du facteur d'agi-



ρ
- - · - · - 680°-48 h
- - - - - 680°-15 j
——— 1000°-24 h
50
0,5
Z
Al4
O4 OH2
Al,Si3
O6
K2
Composition des couches av. deshydratation


Fig. 1.



(010)
niveau
O-- ○ ±0,11 Å
O-- ⊜ 0
Al+++ ● 0
Couche OCTAÉDRIQUE


Fig. 2.

tation thermique, un facteur d'atténuation moyen qui traduit un désordre dans la position des atomes suivant la normale aux feuillets.

*a.* Après chauffage à 680° pendant 6 h (taux de déshydratation : 17 %). Le facteur d'atténuation moyen est B = 0,6 $Å^2$, ce qui correspond à un écart quadratique moyen de 0,1 Å. Les couches commencent à être perturbées.

*b.* Après chauffage à 680° pendant 48 h (taux de déshydratation : 50 %). Le facteur d'atténuation moyen est B = 4 $Å^2$, l'écart quadratique moyen 0,2 Å environ.

*c.* Après chauffage à 680° pendant 15 jours. La déshydratation est pratiquement totale. On constate encore une légère augmentation du désordre.

Pour des températures plus élevées, la déformation moyenne des couches n'augmente pratiquement plus jusqu'à 1000°C. A l'intérieur d'un feuillet les différentes couches ne subissent pas la même déformation. Au début de la déshydratation la couche octaédrique et la couche de potassium sont les plus perturbées. Après chauffage prolongé, les différentes couches présentent des déformations semblables.

2° *Diffusion des ions oxygène résultant du départ d'eau.* — La figure 1 donne les courbes de densité électronique correspondant à trois traitements thermiques différents. Lorsque la durée et la température de chauffage augmentent, on constate principalement :

*a.* Une augmentation de la hauteur du pic correspondant à la couche d'aluminium octaédrique.

*b.* Une diminution de la hauteur du pic correspondant à la couche qui contenait les ions $OH^-$ avant déshydratation.

*c.* Une diminution de la hauteur du pic correspondant au potassium.

Il semble que l'ion $O^{--}$ qui reste dans le réseau après le départ de 1 mol $H_2O$ à partir de deux ions $OH^-$, diffuse à l'intérieur de la couche octaédrique et se place en position médiane par rapport aux ions $OH^-$ initiaux. Cette hypothèse correspond au schéma admis par Bradley et Grim [(5), (6)] pour la montmorillonite déshydratée. Bachmann (7) l'admet également pour les chloritoïdes.

La couche octaédrique est modifiée. L'empilement des deux couches d'oxygène qui la forment n'est plus compact. Il se forme des chaînes d'octaèdres ayant une face commune. La figure 2 montre la projection suivant [001] d'une couche octaédrique idéalisée.

La couche octaédrique suivante est symétrique par rapport à (010). Le plan de symétrie translatoire C est donc conservé.

Nous avons calculé les facteurs de structure 00*l* et le facteur de reliabilité R pour deux hypothèses. L'hypothèse I maintient les ions $O^{--}$ résiduels à leur niveau initial. L'hypothèse II suppose leur diffusion dans la couche octaédrique. L'accord est plus satisfaisant dans ce dernier cas (hypothèse I : R = 0,195; hypothèse II : R = 0,082).

Dans la structure idéalisée, l'épaisseur de la couche octaédrique devrait être environ 2,6 Å; l'épaisseur augmente effectivement, mais elle atteint seulement 2,22 Å. Dans la structure réelle les octaèdres sont déformés. Les ions $O^{--}$ ne se superposent pas exactement; les ions $Al^{+++}$ n'occupent pas leur position idéale au centre des octaèdres, comme le montre la mesure des intensités de réflexion 110.

Cette structure est instable, car elle est composée d'octaèdres ayant une face commune. Elle se détruit vers 1050°C. Elle n'est pas compatible avec les micas trioctaédriques. Effectivement la phlogopite ne présente pas de phase anhydre comme la muscovite : la démolition de sa structure débute avant sa déshydratation complète. Il n'y a pas diffusion des ions $O^{--}$ résiduels dans la couche octaédrique.

Cette étude montre également qu'après un chauffage à une température inférieure à 1000°C, les couches tétraédriques de la muscovite ne sont pas modifiées, ce qui est confirmé par des épitaxies d'iodure d'ammonium que nous avons obtenues sur la muscovite déshydratée.

(1) G. SABATIER, *J. Chim. phys. Phys.-Chim. biol. Fr.*, 52, n° 1, 1955, p. 60.
(2) G. SABATIER, *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 6, n° 1, 1955, p. 35.
(3) R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 32, 1949, p. 202.
(4) J.-P. EBERHART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2391.
(5) W. F. BRADLEY et R. E. GRIM, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 23, 1940, p. 242.
(6) W. F. BRADLEY et R. E. GRIM, *Amer. Min.*, 36, 1951, p. 182.
(7) H. G. BACHMANN, *Z. Krist.*, 108, 1956, p. 145.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension d'un faciès marin peu connu du Miocène de la région lyonnaise.* Note de M. **Louis David**, présentée par M. Pierre Pruvost.

De manière classique la transgression miocène a atteint la région lyonnaise au cours de l'Helvétien puis, durant le Tortonien, le régime marin a laissé progressivement la place à un régime continental. L'ensemble des sédiments déposés se présente sous divers lithofaciès dont la nature, l'extension géographique et la répartition stratigraphique ont été précisées récemment [1].

Parmi ces faciès, celui des conglomérats littoraux restait négligé car il n'avait guère été reconnu jusqu'à présent que sur les versants des collines de Fourvière et de la Croix Rousse, à l'intérieur même de la ville de Lyon. On trouve dans la *Géologie lyonnaise* de F. Roman [2] l'analyse de ces quelques gisements : Jardin des Plantes et Croix Paquet sur le flanc Sud de la Croix Rousse; Vernay et tunnel de Collonges sur le flanc Nord; funiculaire Saint-Paul au pied de la colline de Fourvière. Plus tard un autre gisement fut découvert à la sortie du tunnel de Gorge de Loup et F. Roman suivit ces mêmes dépôts tout le long du versant Sud de Fourvière jusqu'au quai des Étroits [3]. Tous ces gîtes sont fossilifères.

De multiples travaux et surtout sondages réalisés au cours de ces dernières années ont montré l'extension horizontale et verticale beaucoup plus grande de ce faciès marin.

*Description du lithofaciès.* — Il s'agit normalement d'un conglomérat à éléments de roches variées provenant du Massif Central et à ciment argilo-ferrugineux. Les éléments correspondent à toutes les roches cristallines, cristallophylliennes ou filoniennes connues dans les monts du Lyonnais; leur degré d'altération actuel est fort variable et en relation avec leur état originel. Ils sont tantôt bien arrondis, tantôt anguleux; ils atteignent 0,40 m, ce qui témoigne d'un éboulement à partir d'une falaise proche ou d'un transport par un torrent.

La taille des éléments peut diminuer dans une beaucoup plus grande proportion : bien souvent la roche n'est qu'un sable grossier et les passées de sables fins ou de sablons argileux ne sont pas rares. La roche est peu souvent bien consolidée à cause de la nature argileuse du ciment. La couleur est rouge, parfois verdâtre.

En résumé, si la formation peut être désignée sous les vocables de « conglomérat » ou de « cailloutis argilo-ferrugineux », il ne faut pas perdre de vue sa granulométrie étendue et le caractère irrégulier de sa consolidation.

*Paléontologie.* — Les fossiles recueillis par les anciens auteurs dans le seul gisement du Jardin des Plantes, le plus riche, ont été groupés par

F. Roman [(2), p. 219] en une liste de 45 espèces parmi lesquelles dominent les Gastéropodes, les Lamellibranches et les Bryozoaires; on y trouve aussi des balanes, crabes, brachiopodes, oursins, polypiers et poissons. A cette longue liste il faut ajouter les espèces inédites suivantes : *Hornera striata* M-Edw., *H. frondiculata* Lam., *Idmidronea coroponus* Defr., *Tervia irregularis* Men., *Porella cervicornis* Pallas, *Escharina vulgaris* Moll, *Sertella beaniana* King., *S. cellulosa* L., *Cellaria fistulosa* L. Les 54 espèces indiquent un milieu littoral avec fonds rocheux favorables à la fixation de multiples organismes.

*Mode de sédimentation.* — Les anciens auteurs avaient justement interprété les affleurements connus comme ceux d'un conglomérat de rivage au pied de falaises granitiques [(2), (3)]. L'observation de l'ensemble de la formation permet de confirmer ce point de vue et de le compléter. Cette formation est localisée dans les golfes du rivage ouest de la mer miocène. En dehors de ceux arrachés directement à la côte rocheuse, les autres matériaux étaient apportés par les rivières qui descendaient du Massif Central et aboutissaient au fond des golfes.

*Extension géographique.* — De nombreux sondages m'ont permis depuis deux années de reconnaître l'extension de la formation argilo-ferrugineuse.

Dans le golfe ouvert au Sud du promontoire Fourvière-Croix Rousse, elle a d'abord été rencontrée dans les sondages du Centre nautique, entre les ponts de la Guillotière et de l'Université sur la rive gauche du Rhône. Elle fut reconnue dans les sondages effectués dans le lit de la Saône à proximité du pont du Change et dans le premier sondage du tunnel routier sous Fourvière. Ces observations permettent de rectifier les coupes de terrains traversés par maints sondages anciens arrêtés dans une soi-disant « arène granitique ». Elles confirment l'identité de cette formation avec les « sables et conglomérats à débris granitiques » définis par A. Falsan dans le tunnel du chemin de fer Paris-Lyon et avec le « conglomérat des Étroits », jadis rapporté au Miocène par Fournet, mais rangé dans le Pliocène par C. Deperet et M. Thoral. Ainsi se trouvent confirmées les attributions stratigraphiques faites par F. Roman en 1931 (3).

Dans le golfe longeant le plateau Fourvière-Croix Rousse vers le Nord, les sondages de la Vallonnière ont montré l'extension de ces assises à partir du gisement connu à Gorge de Loup. Là aussi les dépôts repérés par A. Falsan dans le tunnel du chemin de fer sont à rattacher à ce même ensemble. Plus loin vers le Nord-Est l'un au moins des sondages de la ville de Lyon a recoupé cette assise.

Enfin, loin vers le Sud, les très nombreux sondages implantés par la C. N. R. le long de la bordure du Massif Central entre Lyon et Givors pour les travaux du barrage de Pierre Bénite ont maintes fois rencontré cette formation miocène et montrent bien sa liaison avec les sables molassiques dits de Saint-Fons.

*En conclusion*, la formation sableuse, caillouteuse ou conglomératique à ciment argilo-ferrugineux décrite ci-avant montre une extension beaucoup plus grande que celle d'un mince conglomérat de rivage. Elle tapisse le fond et les versants de presque toutes les vallées qui descendaient du Massif Central dans la mer miocène. Elle joue donc un rôle non négligeable dans la répartition des faciès du Miocène lyonnais. Je propose de la désigner désormais sous le nom de « *cailloutis du Jardin des Plantes* », en hommage aux travaux de C. Jourdan et C. Deperet sur ce gisement classique et fossilifère.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2888.
(2) *P. U. F.*, 1926.
(3) *Et. Rhodaniennes*, 4, 1931, p. 349-401.

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur le Lias supérieur des Avelas (Ardèche du Sud).* Note de M. **Serge Elmi**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Citées dès 1868 par C. Ledoux [1], les couches minéralisées des Avelas (commune de Banne) furent analysées de façon magistrale par L. Cayeux [2] qui fit ressortir l'importance des « calcaires à oolithes ferrugineuses » pour l'étude de la diagenèse des minerais de fer. Du point de vue stratigraphique, cet auteur rapporte l'ensemble des assises ferrugineuses à la zone à *Hildoceras bifrons* (Toarcien), tout en soulignant la possibilité de phénomènes de condensation dans le Toarcien et l'Aalénien. Par la suite, F. Roman [3] confirme cette datation.

En 1934, G. Corroy [4] fait connaître deux espèces de poissons provenant de la même région et, d'après les caractères pétrographiques de leur gangue, il les rapporte au Lias moyen tout en déplorant l'absence d'ammonites; cette hypothèse est reprise par F. Roman [3].

La biostratigraphie détaillée du Lias supérieur des Avelas et sa limite inférieure sont donc encore mal connus. Leur étude est rendue difficile par le caractère lenticulaire de nombreuses couches et par les ondulations et les petites failles qui les traversent. Actuellement les meilleurs affleurements se situent soit dans le talus de la voie ferrée entre le Puech et les Avelas, soit à son voisinage immédiat (ancienne concession minière de Rulames). Je me bornerai ici à résumer les nouvelles données stratigraphiques que j'ai obtenues, en indiquant brièvement les principales variations.

La série la plus continue affleure dans la partie fortement encaissée de la tranchée de la voie ferrée face au hameau des Avelas. En ce point, j'ai levé la succession suivante, de bas en haut :

1. Alternance de schistes légèrement gréseux et de calcaires spathiques noirs visibles sur 1,25 m à cet endroit.

2. Calcaire spathique noir riche en lamellibranches dont le test est souvent transformé en calcite orangée (1,35 m). A 0,75 m du sommet, un banc épais de 0,15 m a livré plusieurs *Dactylioceras* gr. *semicelatum* (Simps.) assez déformés.

3. Calcaire à entroques et rares oolithes; légèrement gréseux; localement très ferrugineux; nombreuses belemnites (1,20 m). C'est le « calcaire à entroques minéralisé » de L. Cayeux. A 0,50 m de la base : *Harpoceras mulgravium* (Y. et B.).

4. « Calcaire à oolithes ferrugineuses » de L. Cayeux (0,05 à 0,30 m). Les oolithes, le plus souvent chloriteuses, sont dispersées dans un calcaire gris ou rose; leur nombre varie fortement. Au sommet de cette couche se trouvent de curieux « ovoïdes » à structure plus ou moins feuilletée

enrobant des fragments de calcaire oolithique. Cet ensemble m'a livré *Hildoceras* sp. juv. cf. *bifrons* (Brug.) et *H.* cf. *hildense* (Y. et B.); il est surmonté directement par des marnes qui débutent peut-être dans le Bathonien supérieur (*Alcidellus* ? *tenuistriatus sculptus* West.) et se poursuivent dans le Callovien inférieur.

L'ensemble du niveau 1 s'observe à une centaine de mètres au Sud-Ouest à l'entrée nord du tunnel de Saint-Paul-le-Jeune où il atteint plus de 3 m d'épaisseur. La partie inférieure est constituée par une alternance de schistes noirs et de calcaires argileux à grain fin en bancs ou en nodules en voie de silicification. Il se peut que ce soit dans cette formation qu'aient été recueillis les poissons décrits par G. Corroy. En ce point, où elle repose sur des calcaires gréseux qui ont livré au Puech une riche faune de Rhynchonelles du Domérien [*Cirpa langi* Ager, *Quadratirhynchia crassimedia* Buck., *Prionirhynchia serrata* (Sow.) ([5])], la série calcaréo-schisteuse supporte presque directement les marnes dont elle n'est séparée que par un banc calcaire (0,35 m) à encroûtement ferrugineux. L'âge de cette dernière couche est encore mal établi car elle n'a livré qu'un fragment d'Oppelidé ce qui la rattache probablement au Dogger.

Ces données nouvelles permettent de préciser la stratigraphie du Lias supérieur des Avelas. Caractérisé par de très importantes variations d'épaisseur, il se termine en biseau à hauteur de l'entrée nord du tunnel de Saint-Paul-le-Jeune. Il repose sur une série calcaréo-schisteuse (niveau 1) qu'on peut considérer comme formant des « couches de passage du Lias moyen au Toarcien ». En effet, elle surmonte des calcaires gréseux domériens et elle supporte des couches datées de la zone à *Dactylioceras tenuicostatum* (niveau 2) reconnue pour la première fois en Ardèche. Au-dessus, les calcaires à entroques contenant le minerai proprement dit (niveau 3) forment un ensemble d'épaisseur variable (j'ai pu observer des variations de 0 à plus de 3 m sur une distance de 500 m) qui a livré des *Harpoceras* de la zone à *H. falciferum* ainsi que des fragments d'*Orthildaïtes* indéterminables spécifiquement. On ne peut rapporter à la zone à *Hildoceras bifrons* que le calcaire à oolithes ferrugineuses (niveau 4). A l'affleurement je n'ai pu constater l'existence de dépôts liasiques plus récents, mais certains horizons existent probablement sous forme de lentilles car la collection de Malbos contient des *Pleydellia* enrobées dans un minerai oolithique fortement ferrugineux. Elles furent vraisemblablement recueillies dans des galeries abandonnées depuis longtemps.

Les variations des assises du Lias supérieur des Avelas impliquent une sédimentation dans une zone soumise à de forts ravinements par courants sous-marins, condition favorable à la formation de minerai de fer sédimentaire. Cette sédimentation peut s'expliquer soit par l'existence d'un haut-fond, soit par le voisinage d'un littoral, mais l'absence d'affleurements à l'Ouest empêche de trancher entre ces deux hypothèses.

Du point de vue stratigraphique, le secteur des Avelas montre le seul gisement actuellement connu en Ardèche où peut s'observer de façon continue le passage du Domérien au Toarcien.

(1) C. Ledoux, *Étude sur les terrains triasique et jurassique et les gisements de minerai de fer du département de l'Ardèche*, 1868.

(2) L. Cayeux, *Minerais de fer secondaires, Et. Gites minér. France*, Paris, 1922, p. 638-639 et 645-661.

(3) F. Roman, *Actual. scient. et indust.*, n° 1090, 1950.

(4) G. Corroy, *C. R. Soc. géol. Fr.*, n° 17, 1934, p. 249-250.

(5) Déterminations de M. Yves Alméras, Laboratoire de Géologie, Lyon.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte de Rhynchonellines liasiques associées à des Ammonites dans le Haut Atlas oriental marocain.* Note de MM. **Renaud du Dresnay** et **Gonzague Dubar**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte à Figuig de deux gisements et d'un bloc hors-place à Rhynchonellines liasiques apporte un nouveau jalon dans la localisation paléogéographique de ces formes en Afrique du Nord; leur association, dans l'un de ces gisements avec quelques Ammonites de la fin du Lias inférieur, permet de les dater avec beaucoup de précision.

Au cours des recherches géologiques poursuivies dans le Haut Atlas oriental marocain (R. D), plusieurs gisements de Brachiopodes ont été découverts au jbel el Haïmer, près de Figuig. Leur étude (G. D.) a permis d'y reconnaître diverses espèces de Rhynchonellines.

Le jbel el Haïmer est un anticlinal très aigu, faillé sur son flanc Nord, qui montre l'ensemble des assises du Lias pointant au milieu des sédiments plus marneux du Dogger. Bien que situé à proche distance des rivages sahariens des mers liasiques, la série du jbel el Haïmer est assez complète, avec des faciès plus marins que côtiers.

La base de la série liasique y est formée de dolomies massives. Localement, dans la partie haute de la série, la dolomitisation a épargné les calcaires originels qui peuvent alors être datés par quelques *Arnioceras* associés à de très nombreux Brachiopodes, parmi lesquels E. Roch et C. Verlet ont cité : *Zeilleria piazzii* Gemmellaro; *Rhynchonella latifrons* Stur (*in* Geyer, Hierlatz), *Rhynchonella schopeni* Di-Stefano.

Au-dessus vient une puissante série de calcaires lités (300 m) dont les bancs deviennent progressivement de mieux en mieux séparés. Au contact, généralement franc, entre les dolomies sous-jacentes et les calcaires lités se place quelquefois un niveau légèrement rubéfié, qui a été interprété ailleurs comme une surface de discontinuité. Les premiers bancs de cette série calcaire sont assez riches en *Paltechioceras tardecrescens* (Hauer), ce qui indique que cette coupure lithologique se place juste en dessous de l'assise à *Paltechioceras* (zone à *raricostatum*, du Lotharingien supérieur).

C'est vers la base de cette série calcaire qu'ont été trouvés les gisements de Rhynchonellines, groupées en « nids » qui disparaissent latéralement.

*a*. Gisement 1968 : Une lumachelle à fossiles siliceux située sur le versant Sud, dans un compartiment effondré entre deux failles et dans les premiers mètres de la série calcaire au-dessus des *Paltechioceras*, a livré en 1958 : 1° des formes à côtes réticulées : *Rhynchonellina zitteli* Böse (nombreux exemplaires bien conservés), *Rhynchonellina brusinai* Eichenbaum (un seul exemplaire); 2° des formes lisses, voisines de : *Rhyncho-*

*nellina* cf. *suessi* Gemmellaro (quatre valves incomplètes; *Rhynchonellina neumayri* ? Carap. et Sch. (une valve incomplète); *Rhynchonellina bilobata* ? Gemmellaro (sept valves incomplètes); *Rhynchonellina* aff. *taramellii* Carap et Sch. (une valve), les quatre dernières déterminations étant incertaines, étant donné le petit nombre d'échantillons et surtout leur état de conservation.

*b*. Gisement 2474 : Une lumachelle calcaire a donné de nombreux exemplaires d'une espèce lisse de grande taille : *Rhynchonellina* cf. *bilobata* Gemmellaro (légèrement différente du type en ce que le sinus apparaît près de l'apex ou à l'apex même, tandis qu'il s'arrête à quelque distance de l'apex dans les figures de Gemmellaro). Ce gisement se trouve dans la partie centrale du jbel Haïmer versant Sud, dans le compartiment à l'Ouest d'une grande faille transverse qui décroche la partie Est de la terminaison périclinale. Là aussi, les Rhynchonellines se trouvent à une trentaine de mètres au-dessus de la base de la série litée, à un niveau supérieur à celui des nombreux *Paltechioceras tardecrescens* Hauer. Ce qui fait l'intérêt de ce gisement est l'association dans la même barre calcaire, en dehors de la lumachelle à Brachiopodes, de nombreuses Ammonites, malheureusement à l'état de moules internes rongés, parmi lesquelles il a été reconnu : *Juraphyllites* sp., *Galaticeras* cf. *rosenbergi* Fuc. sp., *Eoderoceras* (*Tetraspidoceras*) *bimacula* Quenst., ensemble qui, par l'apparition de *Tetrapidoceras*, se place au passage du Lias inférieur au Lias moyen, vraisemblablement au début de la zone à *jamesoni*, première zone du Lias moyen).

*c*. Gisement 2695 : Il s'agit d'une lumachelle siliceuse à Rhynchonellines abondantes et remarquablement bien conservées, provenant d'un bloc calcaire récolté non en place aux environs du gisement 1968, mais dont l'origine est vraisemblablement dans les premiers mètres de la série litée, au-dessus de l'assise à *Paltechioceras*. Ces Rhynchonellines à côtes réticulées n'appartiennent qu'à une seule espèce : *Rh.* n. sp. aff. *fuggeri* Frauscher.

Ces gisements près de Figuig apportent un nouveau jalon dans la répartition géographique des Rhynchonellines en Afrique du Nord, qui n'étaient connues ([8]) jusqu'ici que dans le Rif [([1]), ([2]), ([3])], peut-être dans le Prérif (Dahar en Nsour), et en Algérie dans les monts de Numidie [([5]), ([6]), ([7])].

M. Durand-Delga et G. Dubar ont évoqué une migration des Rhynchonellines par le sillon sud-tellien. La découverte de Rhynchonellines à Figuig, nettement plus au Sud que ce sillon, indique que l'Atlas saharien s'est prêté, vers la fin des temps sinémuriens, à la pénétration de quelques groupes de ces Brachiopodes, venus sans doute du sillon sud-tellien.

*a*. La localisation des gisements de Figuig au-dessus de l'assise à *Paltechioceras*, ainsi que la présence dans l'un d'entre eux du genre *Tetraspidoceras* qui apparaît à la base du Lias moyen, donne un âge assez précis pour ces gisements.

*b.* On remarque, en outre, que deux espèces (ou des formes voisines) *Rh. suessi*, et *Rh. brusinai*, sont communes aux trois principaux groupes de gisements du Rif, de Numidie et de Figuig. Avec les mêmes réserves, *Rh. bilobata*, se trouverait à Figuig et dans le Rif.

Aucune indication d'âge précise n'a été donnée pour le gisement du jbel Rhédir en Numidie. On doit, en outre, relever que les Rhynchonellines y ont été récoltées dans des calcaires à silex débutant par des brèches calcaires rouges, ravinant la formation antérieure qui admet des lentilles de dolomie brune : on remarque ainsi en Numidie des phénomènes sédimentaires évoquant une rupture de sédimentation, en dessous des gisements de Rhynchonellines : dans un ensemble de faciès extrêmement différents, des phénomènes analogues ont aussi été notés dans la région de Figuig.

(1) P. FALLOT, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, nº 40, 1937, p. 352.

(2) P. FALLOT, *Couches à Rhynchonellines*, in *Lexique strat. int.*, C. N. R. S., Paris, vol. IV, fasc. 1 *a*, Maroc, 1959, p. 127.

(3) G. DUBAR, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, nº 41, 1938.

(4) J. F. RAOULT, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 3, 1962, p. 65-68.

(5) G. DUBAR et M. DURAND-DELGA, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1639.

(6) M. DURAND-DELGA, *Thèse* (*Bull. Serv. Cart. géol. Algérie*, 2e série, nº 24, 1955, p. 180-181).

(7) M. DURAND-DELGA, *Calcaires à Rhynchonellines*, in *Lexique strat. int.*, C.N.R.S., Paris, vol. IV, fasc. 1 *b*, Algérie, 1962, p. 51.

(8) « *Rhynchonellina zitteli?* » signalée de façon très douteuse dans le Haut Atlas en 1938, après nouvel examen ne semble pas être un Brachiopode.

GÉOLOGIE DYNAMIQUE. — *Le rôle du vent dans la formation des dépôts cryoclastiques de pente.* Note de M. **Joseph Joly**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au flanc des vallées calcaires bourguignonnes, dans le Châtillonnais par exemple, existent souvent d'importants placages de matériaux produits par la gélivation et connus localement sous les noms de sables, arènes, cran, etc. [1].

Ces matériaux, dont les éléments dépassent rarement 1 cm, proviennent de l'éclatement, sous l'effet du gel, des roches calcaires jurassiques qui affleurent un peu au-dessus, sur le rebord des plateaux.

La caractéristique essentielle de ces dépôts réside dans leur stratification. Ils présentent des alternances maintes fois répétées de lits assez minces (de 5 à 20 cm d'épaisseur), les uns formés d'éléments relativement grossiers (gravillons), les autres, généralement plus minces, offrant une granulométrie beaucoup plus fine et une apparence limoneuse.

Les mécanismes couramment invoqués pour expliquer cette structure sont la gravité, le ruissellement, la nivation et la solifluction. Il ne semble pas cependant qu'ils rendent parfaitement compte des diverses particularités des dépôts, en particulier de la faible épaisseur des lits et de l'alternance régulière et constante de couches grossières et de couches à éléments fins.

Les observations que nous avons pu faire au cours des deux derniers hivers, dans des « sablières » de la région de Montbard, nous ont révélé qu'un autre facteur, le vent, peut également intervenir dans le phénomène et jouer un rôle important.

Dans les sablières étudiées, la partie inférieure des parois d'exploitation est garnie, en divers points, de talus de formation récente qui dérivent des parois par éboulement.

En suivant quotidiennement l'évolution de ces talus nous avons pu observer que le matériel qu'ils reçoivent est de nature différente suivant les conditions climatiques.

En période de gel, par temps sec, on les voit s'accroître d'éléments fins arrachés aux parois voisines par le vent et qui, tourbillonnants, retombent en donnant un manteau continu.

Par temps humide, accompagné d'un léger réchauffement amorçant un début de dégel, les éléments grossiers, cette fois, se détachent des parois, tombent un à un ou par petits paquets et s'étalent sur la couche de matériaux fins mise en place antérieurement. L'effet de déchaussement dû aux actions éoliennes de la phase précédente intervient pour préparer et favoriser le détachement et la chute des éléments du gravillon.

Ainsi, chaque fois que les conditions climatiques s'y sont prêtées nous avons assisté à la formation d'une série d'alternances de couches fines

(phase éolienne) et de couches grossières (phase due à la gravité), comparables à tous points de vue à celles que présentent les formations anciennes exploitées. A titre d'indication ajoutons que deux de ces couches, de 5 cm d'épaisseur, n'ont pas mis plus de trois jours à se constituer.

Dans le détail, bien qu'il n'existe pas toujours d'interruption notable entre le dépôt des couches grossières et fines successives, on observe qu'elles sont nettement séparées les unes des autres et qu'aucun mélange de matériaux ne se produit à leur limite.

Dans l'ensemble, les structures ainsi réalisées présentent une remarquable stabilité et reproduisent très exactement celles des formations anciennes.

Ces observations nous amènent donc naturellement à penser que les mêmes processus ont joué de façon analogue dans les deux cas.

(1) Des formations analogues s'observent dans toutes les régions calcaires ayant connu, au cours du Quaternaire, un climat périglaciaire notamment, en Charente (graizes), où elles ont été finement étudiées par M. Y. Guillien.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences de Dijon.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Micas et feldspaths dans les granites : essai sur l'éventuelle signification de ces minéraux.* Note de M. **Pierre Lapadu-Hargues**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On a défini traditionnellement le granite comme une roche constituée par du quartz, des feldspaths et des éléments ferromagnésiens. Et parmi ces derniers, les phyllosilicates du type micas, soit la biotite, soit la muscovite, soit plus rarement d'autres espèces, sont de beaucoup les plus fréquents des minéraux présents.

Un granite, d'autre part, c'est une certaine composition chimique, un certain stock d'éléments qui se réunissent pour constituer ces édifices organisés que sont précisément les minéraux. Il semble donc assez normal de se poser la question suivante : pourquoi, dans un granite, ce sont ces minéraux qui se constituent et non d'autres ? La coexistence des feldspaths et des micas permet en particulier un certain nombre de remarques; et ce sont celles-ci que nous allons tenter de présenter ici.

Il est indiscutable que feldspaths et micas sont de structure fort différente : les uns sont en charpentes, les autres, en feuillets. Pourquoi existent à la fois dans un granite ces deux types structuraux ? On pourrait objecter que la présence de fer et de magnésium impose les phyllosilicates. A quoi il est facile de rétorquer que ces éléments pourraient s'exprimer sous formes d'autres silicates ou même d'oxydes à tel point que les minéraux dans les calculs paramétriques C. I. P. W. sont justement des pyroxènes et des oxydes (magnétite, corindon, etc.) et qu'en 1893, A. Lacroix (1) signalait que les enclaves de granites recuites dans des laves voyaient leurs biotites transformées en spinelles et que de l'augite précisément apparaissait. En revanche, la muscovite, mica typique, est théoriquement uniquement formée par du silicium, de l'aluminium et du potassium (outre l'oxygène), tout comme les feldspaths potassiques, et avec des proportions relatives assez peu différentes.

On peut donc penser que cette dualité de deux types de minéraux correspond à une dualité de circonstances lors de leur formation au sein d'un granite.

Une première indication nous est déjà fournie par l'ordre d'apparition des minéraux lors d'un métamorphisme général. Les séquences déjà très anciennement établies montrent que, dans les zones à faibles métamorphisme, les phyllosilicates sont pratiquement seuls à être créés. C'est plus profondément qu'apparaissent les feldspaths, les micas sont plus discrets; enfin, en cas de métamorphisme très accusé, les micas disparaissent, et l'on passe à un faciès à feldspaths prédominants, à ferromagnésiens différents des phyllosilicates : c'est le faciès granulitique au sens des auteurs allemands. Ceci indique que les zones de présence de ces types minéralo-

giques ne sont pas universelles, au moins dans ce cas de métamorphisme général.

Examinons maintenant le cas des roches filoniennes satellites des massifs granitiques et prenons plus particulièrement le cas des aplites et des greisens. Les aplites sont très fournies en quartz et en feldspaths; les micas y sont bien rares. Au contraire, les greisens sont à micas prépondérants et les feldspaths pratiquement absents. Là aussi, il y a opposition. Il est possible d'imaginer que si les aplites sont à caractères nettement magmatiques, les greisens portent la marque d'actions hydrothermales. Ils représentent deux processus très différents.

La coexistence au sein d'un granite de deux catégories de minéraux différents comme les feldspaths et les micas témoignerait du passage du milieu antérieur générateur du granite par, au minimum, deux stades à caractéristiques thermodynamiques différentes : un stade à prédominance magmatique, un stade à prédominance plus hydrothermale. Au premier correspondraient les feldspaths, les micas, plus généralement les phyllosilicates seraient le résultat du second.

La phase ferromagnésienne serait concentrée naturellement dans les phyllosilicates avec les micas noirs, minéraux traditionnels de ces roches. Le mica blanc, quand il existe, ne marquerait simplement que le fait suivant : à savoir un reliquat d'alumine, après formation des feldspaths, en milieu pauvre en ferromagnésiens (²). On arrive de la sorte à un phyllosilicate voisin qualitativement des feldspaths, mais très différent quant à sa structure et, sans doute, quant à ses exigences de genèse.

Au point de vue géochimique, on peut signaler la très grande tolérance qu'ont les micas à admettre des éléments étrangers dans leur structure. La majeure partie des oligoéléments d'un granite sont rassemblés dans les micas, biotite surtout. Dans la perspective d'un granite ayant pris naissance à partir d'un magma, on pense à un ramassage général de tout ce qui reste du milieu primitif lors de la genèse phyllosilicatée.

Le problème de l'origine du granite est un vieux problème qu'on sait être complexe. Mais peut-être que les quelques réflexions émises ici pourraient être prises en considération pour essayer tout au moins, d'avancer quelque peu dans une voie d'explication de ces phénomènes. En tous cas, il me semble qu'on se soit un peu trop préoccupé des feldspaths et pas assez des micas, quand on s'est penché sur ces roches.

(¹) A. Lacroix, *Les enclaves des roches volcaniques*, 1 vol., Mâcon, 1893.
(²) P. Lapadu-Hargues, *Bull. Société Hist. Naturelle Auvergne*, 1958, p. 19.

*(Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)*

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les caractères lithologiques et l'origine des « schistes verts » du Précambrien II dans la région de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Sud marocain).* Note de MM. **Georges Jouravsky** et **Michel de Trey**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les schistes verts de la série de l'Ousdrat, d'âge précambrien II, possèdent des caractères minéralogiques et chimiques de kératophyres quartziques.

Les affleurements des « schistes verts » du Précambrien II sont répartis d'une façon très inégale dans les deux boutonnières précambriennes de cette région (1) : dans la boutonnière occidentale de Bou-Azzer, ils forment une ou deux bandes étroites, encadrant des massifs de serpentine orientés Est-Ouest, tandis que dans la boutonnière orientale du Graaraces « schistes » s'étalent largement, notamment au Nord des gîtes de cobalt des Aït-Ahmane, dans le jbel Ousdrat, dont les roches font l'objet de cette étude.

Quoique puissante de 2,5 km environ, la série de l'Ousdrat ne représente pas l'ensemble des formations du Précambrien II de la boutonnière du Graara, dont la structure générale est encore mal connue. En effet, des intrusions puissantes de diorite quartzique, de gabbro et de serpentine la séparent d'autres affleurements de Précambrien II, situés à 3 km plus au Sud, et ayant des faciès différents (schistes sériciteux et schistes amphiboliques) de ceux des « schistes verts » de l'Ousdrat. Des schistes amphiboliques d'âge précambrien II sont également connus dans la boutonnière de Bou-Azzer.

La série de l'Ousdrat est limitée au Nord : soit par des intrusions de diorite quartzique, soit par des tufs discordants du Précambrien III supérieur. Au Sud, elle disparaît sous les formations discordantes du Précambrien III inférieur : conglomérats de base surmontés de schistes verts ou violets, non métamorphiques, renfermant parfois des galets de quartzite (« tillites ») (2), puis des grès feldspathiques au sommet (3). La série de l'Ousdrat est constituée de bancs fortement redressés, de direction générale Est - Sud-Est. Par sa puissance, par l'homogénéité et l'extension de ses faciès, ainsi que par la nature des roches qui la constituent, elle possède les caractères essentiels d'une série géosynclinale.

Les roches de la série de l'Ousdrat sont vertes ou grises, généralement sans grain visible à l'œil nu. Cependant on observe dans certaines variétés des petits grains blanchâtres à contours flous. Ces roches, sauf rares exceptions, se débitent en pavés et non en plaquettes, mais à l'échelle microscopique leur schistosité est cependant très nette et marquée par

l'alignement de minéraux phylliteux toujours présents. Elles peuvent être rapportées à quatre types :

1. Des *laves rhyolitiques* ou *trachytiques*, fortement séricitisées et chloritisées, mais encore reconnaissables par leur structure et la présence de phénocristaux de feldspath et de quartz.

2. Des *leptynites*, constituées d'une mésostase quartzo-feldspathique granoblastique très finement cristallisée (quelques centièmes de millimètre) dans laquelle se développent des minéraux phylliteux; cette mésostase englobe des phénocristaux ou des microlithes résiduels de feldspaths, souvent partiellement recristallisés (quelques dixièmes de millimètre), parfois aussi des phénocristaux de quartz; les minéraux phylliteux, soit naissants et très fins, soit bien développés, sont toujours orientés et comprennent la chlorite seule ou associée à la biotite, à la séricite ou à l'épidote; parfois apparaît le grenat, qui est toujours accompagné de biotite; l'amphibole est rare et se rencontre soit seule, soit avec la chlorite; le feldspath de la mésostase, qui est un plagioclase 0-12 An, n'est jamais maclé.

3. D'autres *leptynites*, dont certaines renferment encore quelques menus fragments de feldspath, mais qui sont constituées normalement d'une mésostase quartzo-albitique identique à la précédente et renfermant les mêmes minéraux phylliteux, avec cependant l'apparition de calcite associée à la chlorite dans quelques échantillons.

4. De très rares bancs de *calcaires*, renfermant de nombreux petits grains d'albite, très probablement authigènes, ainsi que des grains plus grands de zoïsite et d'épidote.

Évidente pour les laves rhyolitiques et trachytiques, l'origine volcanique est très probable également pour les leptynites (2 et 3), mais la nature exacte de la roche originelle — lave, tuf ou grès volcanique — ne peut être précisée. De plus, par leur composition minéralogique et leur structure, ainsi que du fait de leur localisation dans une série géosynclinale, ces roches sont semblables aux kératophyres quartziques et aux *greenschists* qui en dérivent, décrits ailleurs dans le monde, par exemple par J. Gilluli dans l'Oregon et par F. Fediuk en Tchécoslovaquie ([5]) et qui sont généralement associés aux spilites. L'analogie des leptynites de l'Ousdrat avec les kératophyres quartziques se révèle aussi par les caractères chimiques essentiels définis par F. J. Turner et J. Verhoogen ([4]) : valeur élevée du rapport $Na_2O/K_2O$ et teneurs assez fortes en $TiO_2$, comme le montre le tableau ci-dessous.

| | Leptynites de l'Ousdrat. | | | | | Kératophyres quartziques. | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K 4. | K 7. | K 24. | K 26. | K 25. | 1. | 2. | 3. | 4. |
| $SiO_2$ | 72,10 | 67,65 | 68,36 | 67,20 | – | 75,10 | 75,04 | 64,00 | 60,50 |
| $TiO_2$ | 0,50 | 0,50 | 0,36 | 0,86 | – | 0,22 | 0,10 | 0,30 | 0,67 |
| $Na_2O$ | 4,80 | 6,40 | 5,60 | 5,35 | 3,40 | 5,12 | 6,36 | 4,80 | 8,10 |
| $K_2O$ | Néant | 0,50 | 0,94 | 0,36 | 2,75 | 2,39 | 0,83 | 0,30 | 0,84 |
| $\frac{Na_2O}{K_2O}$ | – | 12,8 | 5,96 | 14,9 | 1,24 | 2,14 | 7,67 | 16,00 | 9,64 |

K 4, Nord de Tidiline et K 6, Nord de Aït-Ahmane (anal. Mme S. Fleury, sous la direction de A. Bertrand, Laboratoire du Service géologique du Maroc, Rabat).

K 24, K 25 et K 26, Nord des Aït-Ahmane (anal. *Minerais et Métaux*, Paris).

1. Great King Island (Nouvelle-Zélande), d'après J. A. Bartrum, 1935 [*in* ([4])].

2. Eastern Oregon, d'après J. Gilluli, 1936 [*in* ([4])].

3 et 4, Zeleznobrodsky Kristalnik (Tchécoslovaquie), d'après F. Fediuk, 1962 ([5]).

*En conclusion*, la série de l'Ousdrat appartient au type des formations eugéosynclinales au sens de H. Stille ([6]), ou plus spécialement au type des formations géosynclinales volcanogènes avec des calcaires très subordonnés, décrites par V. Mouratov ([7]) dans les Alpes Pennines et dans le Petit Caucase. Cependant, dans la série de l'Ousdrat, les spilites sont inconnues, mais l'extension vers le Sud de l'aire géosynclinale du Précambrien II étant vraisemblable, elles sont probablement représentées dans la région méridionale de la boutonnière du Graara par des schistes amphibolitiques qui feraient partie du cortège volcanique de la série de l'Ousdrat.

([1]) G. Jouravsky, *Notes et Mém. Serv. Maroc.* nº 87, 1952, p. 87.

([2]) L. Cahen, G. Choubert, J. Hindermeyer et H. Hollard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1291.

([3]) Au Nord des Aït-Ahmane, la série est redressée. Les observations effectuées jadis avaient fait croire, à tort, que les grès représentent la base de la série (1).

([4]) F. J. Turner et J. Verhoogen, *Igneous and metamorphic petrology*, New York, 1951, p. 205.

([5]) *Rozpr. Ustredniho Ust. Geol.*, Prague, 29, 1962, p. 78.

([6]) *Einführung in den Bau Nordamerikas.*

([7]) *Doklady Akad. Naouk*, 147, nº 5, 1962, p. 1151.

(*Service géologique du Maroc, Rabat* et *Omnium nord-africain, Bou-Azzer*.)

GÉOCHIMIE. — *Sur le cycle de la silice hydratée dans la biosphère.* Note de M. **Henri Ehrart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours d'une Communication récente à la Société géologique de France [1], j'ai présenté les documents microscopiques et les résultats de Chimie analytique qui montrent que les sols des régions du delta central nigérien et du Tchad contiennent toujours des pourcentages plus ou moins considérables de silice libre, sous forme d'opale. Cette opale est représentée par des corpuscules siliceux microscopiques, nommés *phytolithes*, que les graminées de la savane, ou de la savane arborée laissent comme résidu dans le sol, lorsqu'elles meurent normalement ou qu'elles sont incendiées par les feux de brousse. A cette silice hydratée des plantes supérieures s'ajoute souvent celle qui provient du plancton siliceux, Diatomées et Silicoflagellées, qui sont extrêmement abondants dans toutes les zones des grands épandages d'eau qui recouvrent pendant plusieurs mois de vastes régions.

La présente Note est destinée à tirer des faits observés une conclusion géochimique générale, à l'échelle de la biosphère, et de montrer son importance en tant que phénomène géologique.

Il faut d'abord souligner le fait que la silice hydratée emmagasinée dans les plantes supérieures terrestres, constitue l'exacte contre-partie de celle que le plankton siliceux marin accumule dans ses tests, et que c'est spécialement la vie (le Bios) qui possède la faculté de polymériser la silice moléculaire dissoute dans l'eau. Mais alors qu'on a depuis longtemps accordé une très grande attention à la silice hydratée des dépôts marins et lacustres, c'est-à-dire aux constituants de l'hydrosphère, on a complètement négligé de s'intéresser à la silice hydratée de la pédosphère, bien que depuis plus d'un siècle le géologue-micrographe Ehrenberg dans sa *Mikrogeologie* [2] ait décrit ces corpuscules siliceux dans de nombreux sols du monde, en les appelant *Phytolitharia*, et en donnant d'admirables reproductions.

Du point de vue géochimique et géologique où se place cette Note, l'opale de l'hydrosphère continentale provenant surtout des Diatomées et Silicoflagellées, ajoutée à l'opale de la pédosphère provenant des phytolithes, constitue l'*opale biologique continentale.* Son évolution suivra les changements qui peuvent survenir dans les conditions climatiques et biologiques des continents. Elle dépendra notamment de la densité ou de l'absence du couvert végétal. De toute façon, ce sera de l'intensité des phénomènes de la pédogenèse qui fournira la silice hydratée, en quantités variables suivant les roches mères aux dépens desquelles se forment les sols, que dépendra la production de silice hydratée. Sans entrer dans le détail de ces problèmes, nous pouvons faire remarquer que c'est par

milliards de tonnes annuellement que se chiffre la production d'opale continentale, même en ne considérant que celle des phytolithes.

L'évolution de ces phytolithes suivra deux voies principales différentes. Dans un paysage dénudé, mais qui fut antérieurement couvert de végétation ayant pu former des sols plus ou moins épais, les sols contenant les phytolithes sont remaniés par voie fluviale ou par voie éolienne. La silice hydratée constitue, en effet, un matériau microclastique très léger (taille : 10 à 150 μ; densité : environ 2) qui, plus que les autres matières minérales des sols, se prête au transport éolien sur de grandes distances. Au cours du transport par voie fluviale ou par voie éolienne, les particules d'opale se sépareront des constituants plus lourds du fret, et il est évident qu'elles devront donner naissance à des sédiments très particuliers. En cas de transport par voie fluviale, le matériau microclastique des phytolithes deviendra de plus en plus petit. L'eau dispersera les suspensions colloïdales, les dépolymérisera pour les réduire à une pseudo-solution et finalement les dissoudre à l'état de solution vraie.

L'opale des phytolithes prend un chemin assez différent lorsqu'elle reste sur place, c'est-à-dire lorsque nous la trouvons dans les sols autochtones. Ceci n'est pratiquement le cas que dans les sols couverts par une épaisse végétation forestière ou par des formations eutrophes, extrêmement denses, de ce que nous appelons aujourd'hui des prairies, des savanes, des steppes, des pampas, etc., qui s'opposent plus ou moins complètement à l'érosion du sol. Plus la quantité de pluie qui tombe sur la végétation et le sol est grande, et plus cette pluie est répartie d'une façon régulière sur tout les mois de l'année (c'est-à-dire moins il y a de périodes de sécheresse accusée), plus grande est la possibilité que l'opale biologique, libérée par la décomposition des plantes, puisse être dissoute, ou du moins être entraînée dans le sous-sol à l'état de micelles colloïdales approchant la taille d'une macromolécule. Au cours de cette migration vers le bas, il peut se passer beaucoup de choses qui sont d'une extrême importance au point de vue pédogénétique, car suivant les conditions physico-chimiques qui règnent dans les différents sols, cette silice hydratée peut intervenir dans la formation des minéraux argileux, ou rester sur place à l'état de micelle colloïdale, ou être emportée par les eaux descendantes jusque dans les rivières ou les océans.

En transposant ces données de la biosphère actuelle aux problèmes géologiques, on voit immédiatement que deux grandes sources de silice de néoformation ont dû couler en permanence des continents vers les océans, depuis que les premières végétations ont pu s'installer sur les continents. La première de ces sources était constituée par la silice dissoute libérée au cours des phénomènes de la pédogenèse par l'altération des silicates. Cette source coulait naturellement avec une abondance extrême à partir des continents placés sous climat perhumide et couverts d'une végétation forestière ombrophile extrêmement dense. La deuxième source

de silice était constituée par l'opale biologique qui n'avait pas la faculté de se dissoudre. Elle devait être particulièrement abondante dans les régions à saisons alternantes où la couverture végétale n'était pas assez dense pour s'opposer à l'érosion fluviale et éolienne. Nous pouvons laisser de côté les régions vraiment désertiques, car lorsqu'il n'y avait pas d'eau, il n'y avait pas de végétation, donc pas d'altération de silicates et pas de silice de néoformation.

On ne pourra nier que ces différentes conditions paléoclimatiques et paléophytogéographiques aient eu une répercussion capitale sur la nature de la sédimentation océanique, et une analyse de la genèse de nombreux sédiments le prouverait facilement. Mais il sera particulièrement intéressant de faire ressortir de la documentation sédimentologique un cas particulier qui illustre bien les rapports existant de nos jours entre la production d'opale biologique continentale et celle de la sédimentation marine. Ce sont les preuves apportées par la campagne de sondages sous-marins qu'avait entrepris l'expédition suédoise de l'*Albatross*. Une étude de Kolbe ([3]) a révélé avoir trouvé dans de nombreuses carottes de sondage, recueillies au large des côtes de l'Afrique tropicale occidentale, et jusqu'en plein océan à 1 000 km des côtes, des corpuscules siliceux très particuliers, mélangés à des diatomées d'eau douce. L'auteur a très justement identifié ces corpuscules à des silicifications de cellules épidermiques de plantes continentales, en se basant sur les études histologiques de botanistes, tels que Grob ([4]), Prat ([5]), mais il n'a visiblement pas eu connaissance des documents fondamentaux d'Ehrenberg, lequel, il y a plus d'un siècle déjà, a décrit une très grande variété de ces corpuscules dans de nombreux sols du monde. Kolbe discute d'une façon pertinente de la manière dont ces diatomées d'eau douce et les phytolithes (qu'il appelle *epidermal cells*) ont pu arriver au lieu de sédimentation. Le Niger et ses tributaires, ainsi que le Congo et tous ses affluents, lui paraissent, avec les autres fleuves de la côte Ouest africaine, avoir pu fournir le plus gros apport, tandis que les apports éoliens par les vents soufflant du Sahara, ainsi que l'*Harmattan* sont considérés comme ayant pu également apporter beaucoup de diatomées et de cellules épidermiques silicifiées, par voie éolienne. Kolbe voit l'origine de ces matériaux surtout dans les lacs et marécages de l'Afrique au Sud du Sahara, car il ignore encore, ce que j'ai démontré depuis sa publication, que tous les sols exondés des régions soudanaises et tchadiennes contiennent des phytolithes en très grande quantité et que la déflation éolienne doit naturellement les mélanger avec les diatomées.

Tout ceci montre une fois de plus, que la Phytologie des continents et les phénomènes de la pédogenèse sont des choses essentielles à considérer, lorsqu'on veut comprendre la genèse des sédiments marins.

Pour expliquer l'abondance de diatomées ou de radiolaires à certaines époques géologiques, il n'est pas indispensable de penser à des phénomènes hydrothermaux et à des éruptions volcaniques continentales ou

sous-marines. La silice de néoformation pédogénétique et l'opale biologique continentale constituent des sources de silice bien plus importantes pour alimenter les océans, car elles ont coulé d'une façon ininterrompue, quoique avec des grandes variations dans le temps et dans l'espace. L'analyse de ces variations, entreprise à la lumière du concept de la Bio-Rhexistasie ([6]), se révèle dès maintenant être extrêmement fructueuse.

De toute façon, on ne peut méconnaître les liens étroits qui unissent la production et l'évolution de la silice hydratée dans la biosphère continentale à celle de la biosphère marine. Il s'agit là incontestablement d'un important phénomène géochimique et géologique, dont nous aurons à tenir compte encore lorsque nous dépassons la biosphère, c'est-à-dire lorsque nous entreprenons de fermer le cycle de la silice en étudiant la genèse du quartz ou des minéraux silicatés engendrés par le métamorphisme.

([1]) H. Ehrart, Soc. géologique de France, séance du 21 janvier 1963.

([2]) C. G. Ehrenberg, *Mikrogeologie*, Leopold Voss, Leipzig, 1854.

([3]) R. W. Kolbe, *Diatoms from Equatorial Atlantic Cores, in Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition* 1947-1948, 7, fasc. III, Göteborg, 1955.

([4]) A. Grob, *Bibliotheca Botanica*, I-II, Heft 36, Erwin Naegele, Stuttgart, 1896.

([5]) H. Prat, *Bull. Soc. franç. Microsc.*, 4, Paris, 1935.

([6]) H. Ehrart, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson et Cie, Paris, 1956.

*(Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de la Biosphère de l'École Pratique des Hautes-Études, 11, place Adolphe-Chérioux, Paris, 15e.)*

GÉOPHYSIQUE. — *Accumulation de poussières cosmiques sur la Terre.* Note (*) de M. **Tovy Grjebine**, présentée par M. Francis Perrin.

Les retombées de poussières ont été étudiées depuis quatre ans au-dessus de la France par leur magnétisme global. Leur répartition dans le temps et l'espace ne semble expliquable que dans le cas d'une origine cosmique. Les nombres obtenus semblent en bon accord avec les données des fusées et satellites.

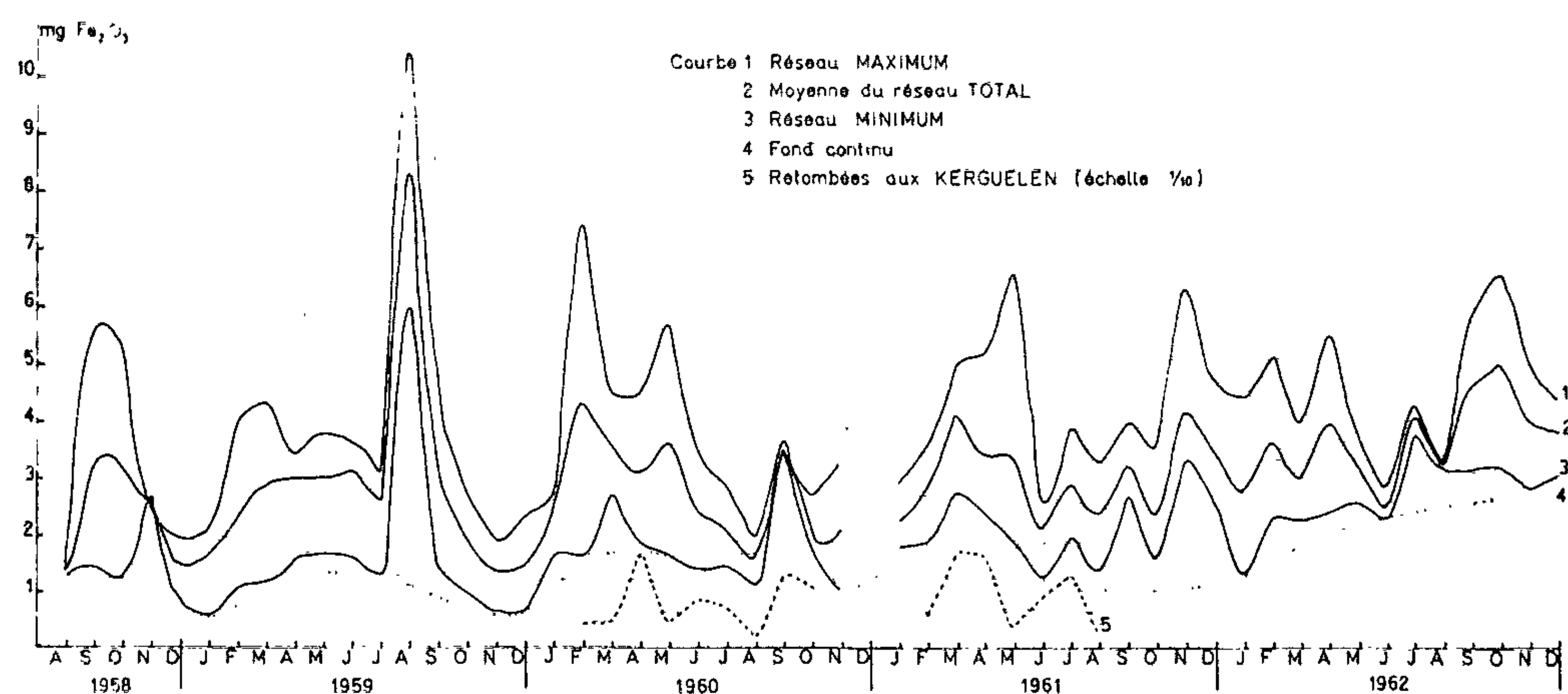
Depuis la détection par les satellites d'importants flux de micrométéorites ([1]), le problème de la détermination de la masse exacte des retombées cosmiques s'est posé à nouveau. La distinction entre les retombées d'origine cosmique et celles d'origine terrestre peut se faire de différentes manières : par les caractères physiques et morphologiques des poussières, par la composition chimique de ces poussières et aussi par les répartitions géographiques et en fonction du temps des poussières sur la Terre.

Jusqu'à présent, seules les poussières mentionnées sous le nom de « sphérules ferrugineuses » étaient considérées comme cosmiques. Cependant, la découverte dans l'espace de particules autres que les particules sphériques ([2]) nous a conduit à étudier l'ensemble des retombées par leurs caractéristiques magnétiques.

Le Service d'Électronique physique du C. E. A. exploite un réseau de 24 stations de collecteurs de retombées radioactives réparties sur l'ensemble de la France. Nous avons étudié le magnétisme des poussières collectées mensuellement depuis 1958. Chaque collecteur « *Crapal* » de 1/10 de mètre carré comporte une gaze chirurgicale tendue sur son orifice, et au fond de l'entonnoir se trouve un coton et des résines échangeuses d'ions. Après calcination à moins de 500°C, les restes de ces différents éléments ont été pesés sur une balance magnétique de précision. Ces collecteurs *Crapal* installés principalement dans des stations météorologiques collectent des quantités de retombées radioactives comparables à celles récoltées par d'autres méthodes : papier gommé, baquet contenant de l'eau, etc. Il faut toutefois noter que nos collecteurs recueillent aussi une partie des particules qui sont déplacées horizontalement par le vent; nous avons utilisé les valeurs obtenues sans leur apporter de correction, en les exprimant en milligrammes de $Fe_2O_3$ ($\gamma$) par *Crapal* et par mois.

Les valeurs moyennes obtenues depuis 1958 pour les différentes stations ont permis leur classement en deux groupes : dans le premier groupe se trouvent les stations présentant des valeurs moyennes très proches les unes des autres et voisines du minimum de 1,25, elles se groupent autour de 1,95. Dans le deuxième groupe on trouve les stations dont les valeurs moyennes sont beaucoup plus dispersées, pouvant atteindre 5,8. La valeur moyenne de l'ensemble des stations françaises entre août 1958 et décembre 1962 est 2,75.

Les courbes 1, 2 et 3 représentent les variations de la teneur moyenne en fonction du temps respectivement pour les stations du deuxième groupe, pour l'ensemble du réseau et pour les stations du premier groupe. Si des poussières d'origine industrielle étaient collectées, elles devraient plutôt se présenter dans les stations du deuxième groupe, or l'analyse a montré que les stations formant ce groupe étaient simplement celles soumises aux vents moyens les plus forts, soit en raison de leur situation géographique (la station présentant la plus forte valeur maximale étant sur la côte océanique, directement au vent du large), soit parce que les collecteurs étaient sur des toits où la valeur moyenne du vent était plus forte qu'au sol. Un *Crapal* placé aux îles Kerguelen où les vents sont environ dix fois plus forts qu'en




France a permis de collecter une quantité moyenne de poussière magnétique de 11, soit quatre fois plus qu'en France. La répartition des poussières magnétiques aux Kerguelen mois par mois est en presque parfait accord avec la distribution moyenne française.

Une contribution industrielle française devrait se manifester par des maximums dans les zones situées dans les régions industrielles et des minimums dans les zones non industrielles, or la répartition dans les différentes stations en France est indépendante de la proximité ou de l'éloignement de ces zones industrielles.

La quantité de matériau magnétique mesurée en France par mètre carré, représente, extrapolée à la surface de la Terre, environ la moitié de la production sidérurgique mondiale, il en résulte qu'une contribution industrielle lointaine venant des États-Unis par exemple, est impensable. En effet, dans ce cas, si de telles retombées atteignaient la France, elles se déposeraient aussi dans les espaces intermédiaires aux mêmes latitudes, l'ensemble de ces territoires représentant facilement un dixième de la surface de la Terre. La production sidérurgique est donc *insuffisante* pour expliquer ces retombées.

En outre, si une contribution de l'érosion éolienne avait une action notable, elle devrait se manifester par des diminutions des quantités de retombées magnétiques pendant les périodes où le sol est mouillé, or les courbes ne montrent rien de semblable. Une mesure en ballon stratosphérique au-dessus de la France a montré d'autre part que la densité de poussière magnétique par unité de volume restait sensiblement la même depuis la tropopause (10 000 m) jusqu'à une altitude de 32 000 m. Dans de nombreux cas nos courbes montrent des pics provenant simultanément de plusieurs stations. Nous les attribuons à des averses de météores. Les météores sporadiques seraient, par ailleurs, les plus grosses des poussières formant le fond continu de nos courbes. D'après les évaluations de Lovell (3) faites avec les échos radar, le rapport entre les poids des météores des averses et ceux des météores sporadiques est 0,26. Sur nos courbes, le rapport entre les pics et le fond continu obtenu en reliant les points de valeur minimale est pour la courbe 1 : 0,30 et pour la courbe 3 : 0,41. Là encore les rapports sont du même ordre de grandeur.

Le principal pic, celui d'août 1959, a été enregistré sur 10 de nos stations. Il correspond à l'averse des Perseïdes du 12 août 1959 particulièrement spectaculaire : ce pic a également été enregistré par comptage direct des sphérules magnétiques au Nouveau Mexique par Crozier (4), avec une abondance spéciale de grosses particules.

Pour la détermination de la masse accumulée par la Terre, nous ne garderons que la valeur moyenne du réseau « minimal » (chute directe) exempt de l'influence du vent. Pour obtenir le poids réel de poussières nous avons placé deux pluviomètres de grandes dimensions, l'un de 3 $m^2$ à Gif, l'autre de 1 $m^2$ sur une Frégate météorologique au milieu de l'Atlantique. Le rapport attraction/masse obtenu à partir des poussières ainsi collectées se présente de la façon suivante : *Gif :* novembre, 0,50; décembre-janvier, 0,66; mars, 0,41; *Frégate :* décembre-janvier, 0,37 et pour $Fe_2O_3$ ($\gamma$), 10,8, soit une valeur moyenne pour Gif de 0,52.

Afin d'évaluer les modifications apportées par la calcination des gazes, nous avons mesuré le rapport attraction/masse d'une de ces récoltes de poussière avant et après calcination à la même température. Ces mesures nous ont montré que la calcination diminuait ce rapport de 10 %. Finalement, donc la quantité moyenne mesurée par mètre carré représenterait pour la France 4,8 g/$m^2$/an de poussière totale pour le réseau minimal, et extrapolée à la surface de la Terre représenterait $2,4.10^{12}$ kg si les retombées cosmiques ont la même intensité à toutes les latitudes, ou encore, en prenant une densité moyenne de 2, une couche de 2,4 mm tous les 1000 ans, pour les mêmes latitudes que la France. Le taux de sédimentation trouvé, 2,4 mm en 1000 ans correspond d'assez près aux évaluations du taux de sédimentation aux mêmes latitudes de l'océan Atlantique et du Pacifique (1,5, 2,5 et 3 mm) (7).

Les estimations de la masse accumulée par la Terre ont beaucoup varié ces dernières années, les augmentations successives provenaient avant tout de la disparition de diverses limitations introduites auparavant par les différents auteurs : corrosion des particules non nickelifères dans les comptages de sphérules océaniques, élimination des petites particules et des sphérules non magnétiques, effectation d'un temps de résidence de deux mois aux poussières collectées en haute montagne (⁵). Les mesures de poussières par les satellites ont montré que celles-ci avaient une granulométrie analogue à celle des sphérules (⁸). Ces mesures s'arrêtent à la limite de détection du microscope électronique. Si l'on prolonge la courbe ainsi obtenue vers les petites dimensions, jusqu'aux dimensions atomiques, on obtient une quantité accumulée sur Terre plus importante encore que celle à laquelle nous sommes arrivé. Cette extrapolation peut se justifier par le fait qu'en dehors de nanométéorites, on a également détecté, en satellite, du fer à l'état atomique (⁹). Différentes théories ont déjà envisagé que la formation de la croûte terrestre était due à une accumulation de météorites pierreuses (⁶). Selon nos observations, ce processus aurait toujours lieu, mais sous la forme de poussière cosmique. Par ailleurs, s'il a duré au rythme actuel depuis $3.10^9$ ans, il a donné lieu à la formation d'une couche d'épaisseur moyenne d'environ 7 km, épaisseur voisine de la profondeur de la discontinuité de Mohorovicic des fonds océaniques.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(¹) M. DUBIN et C. W. MC CRACKEN, *Astron. J.*, 67, juin 1962, p. 248.

(²) I. C. L. HEMENWAY et R. K. SOBERMAN, *Astron. J.*, 67, juin 1962, p. 256.

(³) A. C. B. LOVELL, *Geophysical aspects of Meteors, Enc. of Phys. S. Flügge*, 18, p. 453.

(⁴) W. D. CROZIER, *J. Geophys. Res.*, 67, 1962, p. 2543.

(⁵) H. PETTERSSON, *Endeavour*, 19, nº 75, 1960, p. 142.

(⁶) A. P. VINOGRADOV, *Geochemistry*, 1, 1961.

(⁷) E. D. GOLDBERG et M. KOIDE, *Geoch. Cosm. Acta*, 26, 1962, p. 417.

(⁸) W. D. CROZIER, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 2793.

(⁹) V. G. ISTOMIN, *Cospar, Symp.* (U. S. S. R.), mai 1962.

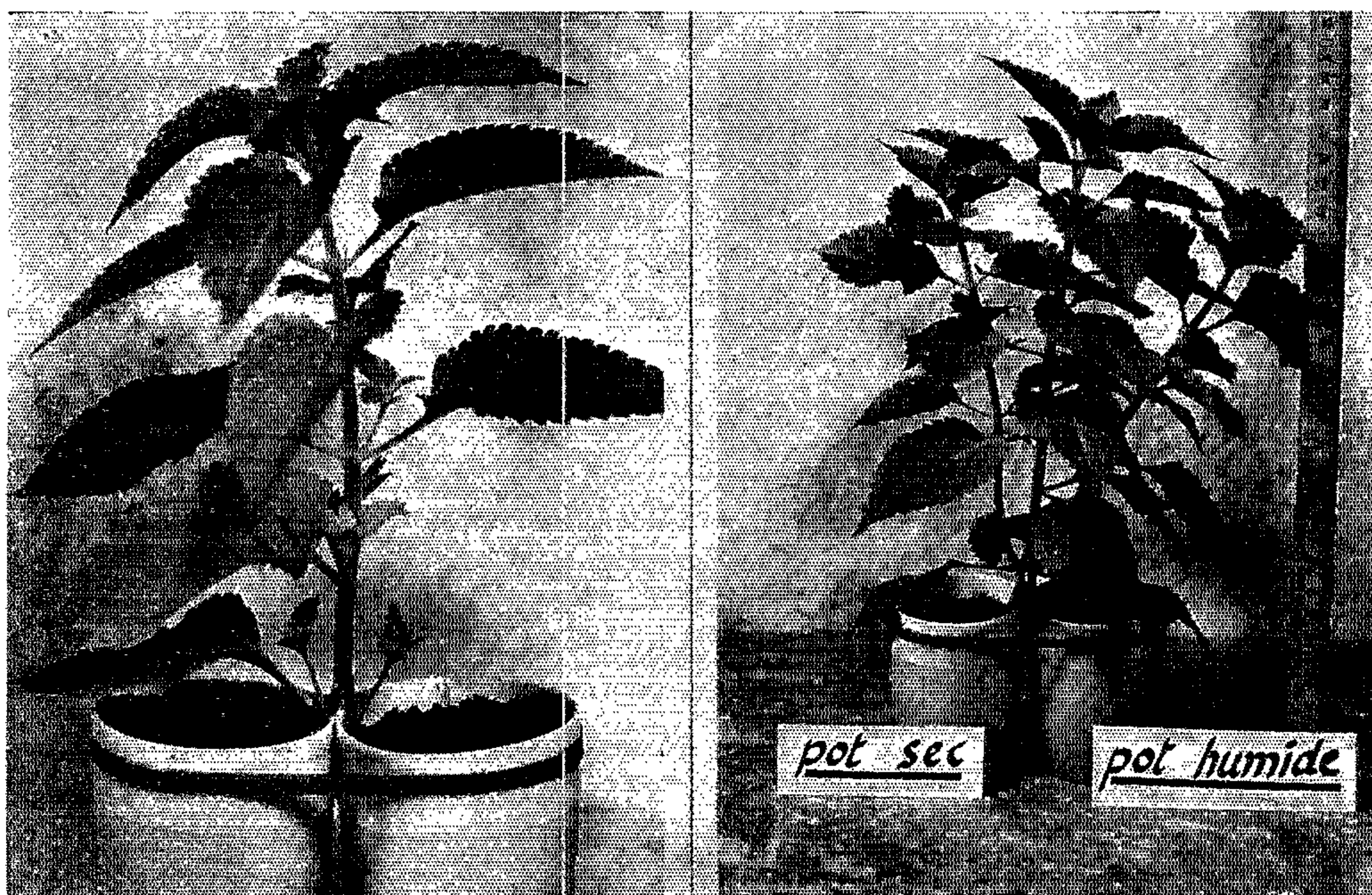
(*Laboratoire des Faibles Radioactivités, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement de* Coleus blumei *Benth.* « *Golden Bedder* » *dont le système radiculaire est soumis simultanément à deux humidités différentes.* Note (*) de M. **Aloys Duperrex**, présentée par M. Raoul Combes.

En fendant la base des boutures, on partage en deux parties le système radiculaire de *Coleus*; chacune des deux parties étant mise en place dans un pot différent, on peut supprimer l'arrosage de l'un des pots sans pour autant provoquer un flétrissement de la plante.

Le but de cet essai était de vérifier dans quelle mesure des irrigations mal réparties influencent les organes aériens de *Coleus blumei* Benth. « Golden Bedder » , plante-test pour les mesures du point de flétrissement.

L'essai a été entrepris avec des boutures de 15 cm de hauteur. Après avoir lavé soigneusement les racines, nous avons fendu au scapel la base de la tige sur une longueur de 3 cm. Pour chaque bouture ainsi préparée les deux moitiés enracinées ont été plantées individuellement dans un pot de plastique rigide; les deux pots sont garnis de la même terre mais l'un est arrosé régulièrement (« pot humide » de la figure), l'autre devant être privé d'eau (« pot sec » de la figure). Chaque bouture de *Coleus* est ainsi disposée à cheval sur deux pots maintenus ensemble par un fort élastique.




*Coleus blumei* « Golden Bedder » avec système radiculaire divisé en deux parties : *à gauche* : au début de l'essai; *à droite* : après un mois de culture.

Les *Coleus*, tenus en serre à 19 ± 5°C, sont irrigués au départ copieusement et de façon égale afin d'assurer une vigoureuse croissance des racines.

Après une dizaine de jours de culture normale, le « pot sec » n'est plus irrigué mais l'arrosage du « pot humide » de chaque plante continue chaque jour avec une solution nutritive à 0,5 g par litre d'engrais Lonzin. L'alimentation en eau est ainsi assurée seulement par l'une des moitiés du système radiculaire.

Environ quatre jours plus tard, les *Coleus* soumis à ce traitement ne présentent aucun signe de flétrissement bien que la terre du pot privé d'eau soit déjà sèche au toucher; elle est devenue claire et contraste avec la terre très sombre du pot humide.

Après un mois, les plants ainsi traités ont un port toujours régulier et équilibré qui ne signale nullement l'opération faite à la base de la tige et au système radiculaire (figure de droite). Ils ont approximativement doublé de volume avec une croissance comparable à celle de plants normaux.

Contrairement à notre attente, aucune des feuilles se trouvant au-dessus du pot sec, n'a manifesté le moindre flétrissement. Elles étaient aussi turgescentes que celles situées du côté de la terre humide. De la base au sommet des tiges, les feuilles sont toujours restées turgescentes, même au cours des journées particulièrement lumineuses; il n'y a pas eu de carence alimentaire et aucune feuille ne s'est détachée.

Le cas des bourgeons axillaires situés à la base de la tige est intéressant. Bien que placés par paires, chacun sur une des deux moitiés longitudinales de la base de la tige, ces deux bourgeons opposés se sont développés simultanément, en parallèle; l'un, côté pot humide, étant nourri par une sève minérale montante, l'autre, côté pot sec, étant alimenté inévitablement par une sève minérale descendante.

En revanche, les systèmes radiculaires se sont révélés différents. Dans le pot sec, l'absence d'eau a arrêté la croissance des racines, tandis que dans le pot humide, leur croissance a continué.

A la fin d'un mois de culture en pots jumelés, les quantités d'eau contenues dans ces terres, calculées en pour-cent par rapport aux terres séchées à 105°C, s'élèvent aux chiffres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Tourbe de Hollande......... | Pot humide........ | 853 % |
| | » sec............ | 41 |
| Sable de gravière ........... | » humide........ | 27 |
| | » sec............ | 0,6 |

Dans les pots humides, les terres sont donc restées en parmanence à proximité de la capacité de rétention totale tandis que dans les pots secs elles se sont maintenues au point de flétrissement permanent.

*En résumé*, on constate que l'alimentation en eau chez *Coleus blumei* « Golden Bedder » se fait aussi bien latéralement, de tissu à tissu, que dans le sens normal par l'intermédiaire du système vasculaire. La plante privée subitement de la moitié de ses racines actives n'a pas été troublée dans son développement.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(*Laboratoire de Botanique*
*de la Faculté des Sciences de Besançon*
et *Laboratoire de Chimie agricole de Châtelaine, Genève.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'acide citrique dans la Vigne et ses variations.* Note (*) de M[lle] **Anne Alquier-Bouffard** et M. **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

La proportion d'acide citrique dans la Vigne est faible dans tous les organes dont la végétation est active, mais elle est d'autant plus forte que l'arrivée de l'oxygène paraît plus difficile.

La proportion de l'acide citrique par rapport à l'ensemble des acides organiques est très variable dans les divers organes de la Vigne et dans chaque organe sa proportion varie suivant les époques de l'année. Ces variations sont importantes à considérer étant données les hypothèses qui le concernent, soit comme précurseur des deux autres principaux acides organiques de la Vigne, l'acide tartrique et l'acide malique (1), soit comme lié à l'équilibre minéral, à l'augmentation du calcium (2) ou à la diminution du potassium (3), etc.

Considérons les organes de la Vigne au moment de la maturité. La quantité d'acide citrique pour 100 g non pas de poids frais, encore moins de poids sec, mais pour 100 g de l'eau dans lequel il est dissous, passe progressivement de 55 méquiv dans les racines à 39 dans le bois de deuxième année, pour tomber à 2,8 dans le sarment de l'année; la baisse continue jusqu'à 0,13 dans le grain et à 1,25 dans le pétiole, avec une légère remontée à 1,3 dans le limbe.

Tableau I.

*Taux en milliéquivalents pour* 100 g *d'eau dans la Vigne à maturité.*

| | Racines. | Tronc. | Bois 2ᵉ année. | Sarment. | Pétiole. | Limbe. | Rafle. | Grains. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acides organiques | 95 | 93 | 107 | 57 | 36,5 | 76 | 43 | 17 |
| Acide citrique | 55 | 50 | 39 | 2,8 | 1,25 | 1,3 | 1,8 | 0,13 |
| Potassium | 6,7 | 4,3 | 6,5 | 16,8 | 6,3 | 5,8 | 26 | 4,8 |

L'acidité totale, voisine de 100 méquiv pour 100 g d'eau des tissus dans les parties anciennes, descend à 57 dans le sarment, pour arriver à 17 dans le grain, tandis qu'elle baisse jusqu'à 37 dans le pétiole pour remonter à 76 dans le limbe.

Par rapport aux deux autres acides qui forment avec lui la majeure partie de l'acidité organique de la Vigne, on voit l'acide citrique diminuer dans la mesure où les organes sont plus loin des racines comme le montre clairement le triangle de Maume qui représente pour l'ensemble de ces trois acides les variations dans leurs proportions respectives (*fig.* 1).

La baisse de l'acide citrique n'est donc pas proportionnelle à celle de l'acidité globale. Elle n'est pas non plus proportionnelle à l'augmentation du calcium ou à la diminution du potassium; ce dernier n'est abondant que dans la rafle et le grain, mais sa proportion dans le limbe est aussi faible que dans les racines (*fig.* 2).

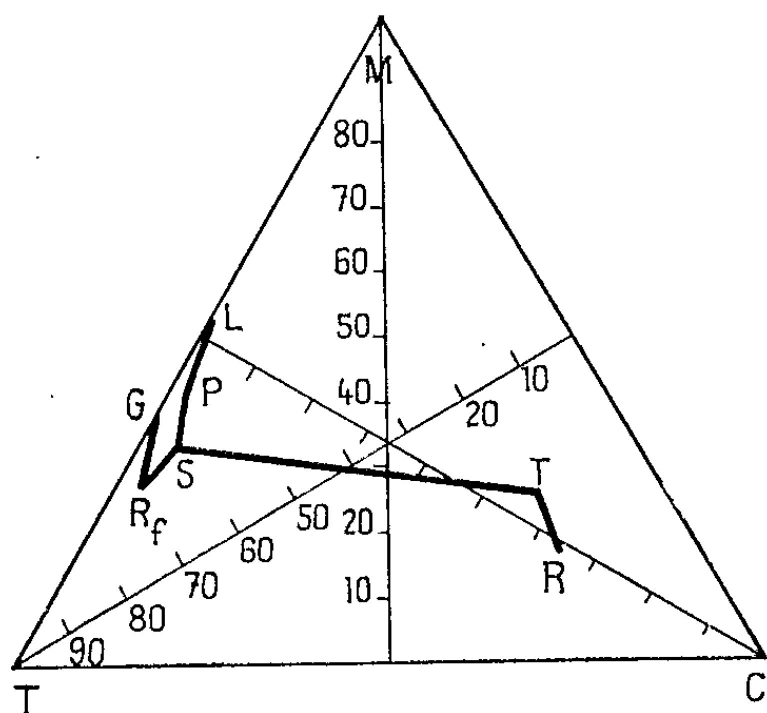



Fig. 1.

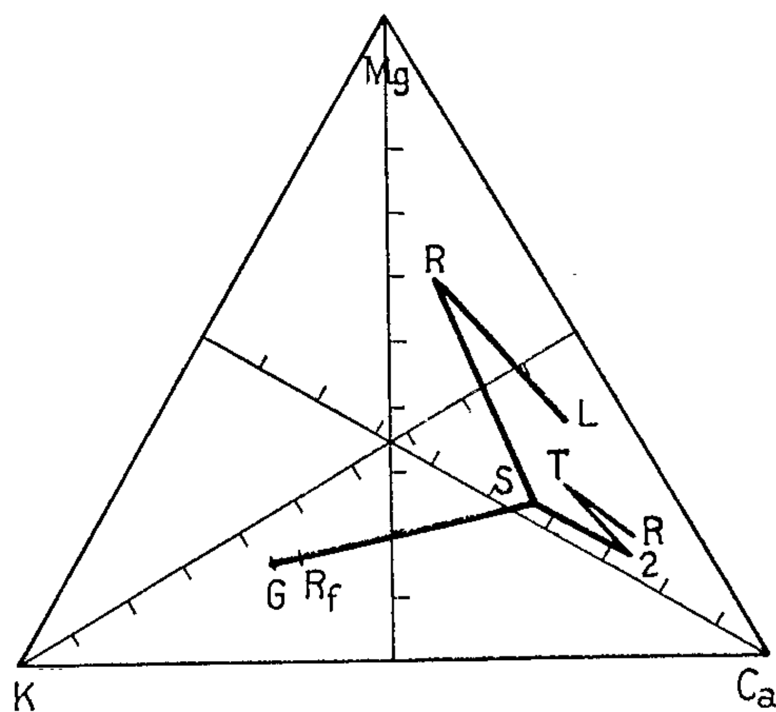



Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Proportion relative au moment de la maturation dans les différents organes de la Vigne : racine, R; tronc, T; bois de deuxième année, 2; sarment de l'année, S; pétiole, P; limbe, L; rafle, Rf; grains, G. Fig. 1 : des trois principaux acides organiques : citrique, C; malique, M; tartrique, T; Fig. 2 : des trois principaux cations : calcium, Ca; potassium, K; magnésium, Mg.

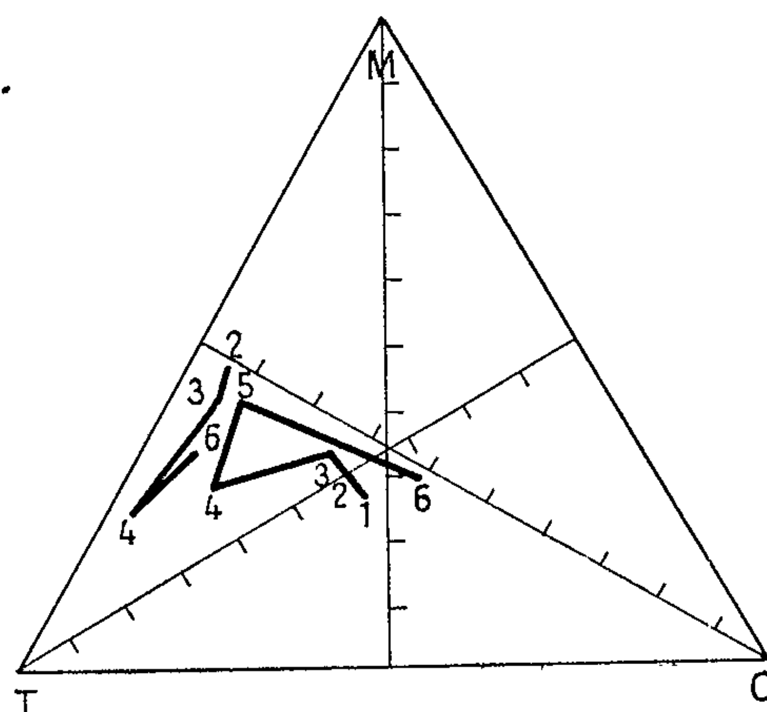



Fig. 3.

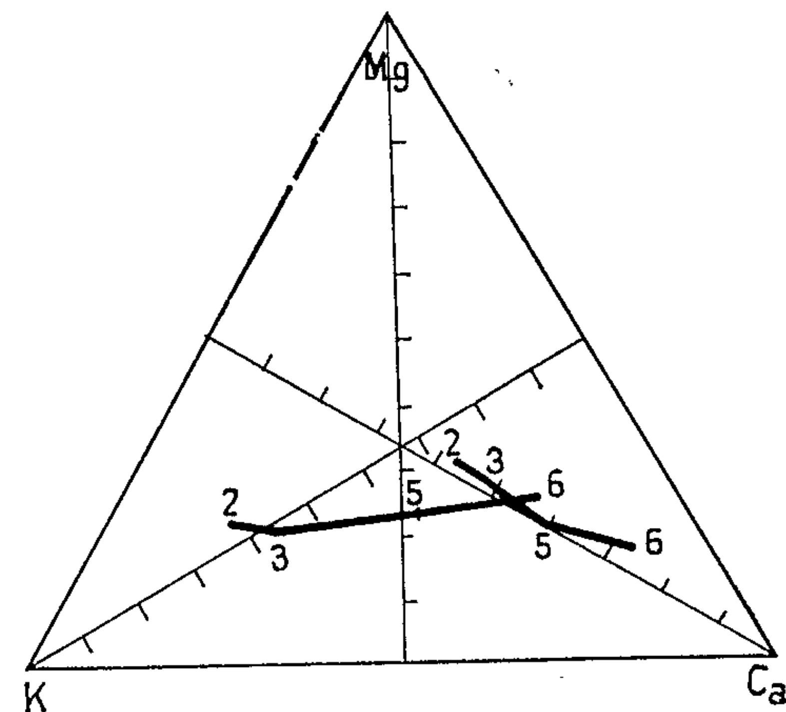



Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Évolution au cours de l'année : fin avril, 1; début mai, 2; fin mai, 3; fin juin, 4; fin juillet, 5; septembre, 6; des proportions relatives : Fig. 3, des principaux acides organiques; Fig. 4, des principaux cations.

Pour avoir une idée de l'évolution de l'acide citrique au cours de l'année, considérons sa proportion par rapport aux acides tartrique et malique dans le sarment depuis le moment où grossissent les bourgeons jusqu'à la maturité du raisin et comparons-le au jeune sarment qui s'est développé sur lui (*fig.* 3).

Le jeune rameau est toujours très pauvre en acide citrique, tandis qu'est relativement riche à la fin de l'hiver, le sarment sur lequel il va se former. L'acide citrique diminue brusquement, avec des taux très instables au moment où les premières feuilles se développent, puis la baisse progressive continue pour arriver presque au faible taux du rameau de l'année. Mais, en fin de végétation, sa proportion croît brusquement jusqu'à devenir comparable à celle du tronc.

TABLEAU II.

*Taux en milliéquivalents pour* 100 g *d'eau des acides organiques.*

| | Jeune rameau. | | Sarment. | |
|---|---|---|---|---|
| | Acidité. | Acide citrique. | Acidité. | Acide citrique. |
| Fin avril. Bourgeons éclatés........ | – | – | 36 | 11,4 |
| Début mai. Premières feuilles....... | 60 | 2,2 | 56 | 13 |
| Fin mai. Pleine végétation.......... | 54 | 3,4 | 40 | 10 |
| Fin juin. Fin floraison............. | 53 | 1,5 | 46 | 5 |
| Fin juillet. Début véraison......... | – | – | 48 | 4 |
| Septembre. Maturité............... | 50 | 3,9 | 96 | 35 |

Pendant ce temps-là, nous assistons à un remplacement progressif et continu du potassium par le calcium (*fig.* 4). Cependant, le potassium en dépendance étroite de la quantité d'eau pendant le cours de la végétation, se maintient entre 19 et 20 méquiv pour 100 g d'eau dans le jeune rameau, tandis qu'il décroît dans le sarment de l'année précédente et passe de 16 à 12 méquiv.

Ainsi donc, la proportion de l'acide citrique n'est pas liée à celle du calcium ou du potassium, comme le prouve en particulier l'analyse du limbe, mais elle semble liée surtout à l'activité de la végétation et aux possibilités d'oxydation. Nous retrouvons ici dans les organes mal pourvus en oxygène une augmentation comparable à celle qui a été signalée dans les graines pendant l'hiver ([4]) lorsque se prépare lentement la germination.

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) G. RIBEREAU-GAYON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3841.

([2]) F. LATTES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 922.

([3]) L. H. JONES, *Canad. J. Bot.*, 39, n° 3, 1961, p. 593.

([4]) *Cf.* J. CARLES, *Le métabolisme des acides organiques*, p. 665, dans *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12, n° 2, 1960.

*(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution et localisation des composés leucoanthocyanniques dans certains tissus de quelques organes végétatifs du Pin maritime.* Note (*) de M. **Roger David**, Mme **Colette Bernard-Dagan**, Mlle **Christiane Fillon** et M. **Jean-Pierre Cardes**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Sauf dans le bois des auxiblastes où les composés leucoanthocyanniques disparaissent progressivement lorsque les organes vieillissent, ces composés sont très abondants dans les divers tissus du Pin maritime : tissus des pseudophylles, écorce des auxiblastes, liber du tronc et des racines. Ils s'accumulent lentement dans l'écorce des pousses des auxiblastes, ils subissent dans les pseudophylles et le liber des variations saisonnières très importantes caractérisées dans les deux cas par une intense accumulation en juillet.

On sait que le Pin maritime [(1), (2)] contient divers composés leucoanthocyanniques plus ou moins polymérisés : leucoanthocyannes, tannoïdes, phlobaphène. Les leucoanthocyannes — qui sont les formes les plus simples — et les tannoïdes, sont solubles dans l'eau; les tannoïdes sont précipités par le chlorure de sodium en solution saturée; le phlobaphène est insoluble dans l'eau. C'est en utilisant ces caractères que nous avons suivi l'évolution des leucoanthocyannes et des tannoïdes dans le liber de la racine et de la tige principale, le bois et l'écorce des rameaux (auxiblastes), les tissus des aiguilles (pseudophylles).

Les résultats des analyses chimiques (3) sont exprimés par les graphiques des figures 1 et 2.

Le liber contient des quantités importantes de composés leucoanthocyanniques. Sa teneur en leucoanthocyannes est sensiblement la même dans la racine, la base et le milieu du tronc; elle varie peu au cours de l'année. Les variations de la teneur en tannoïdes sont beaucoup plus importantes, particulièrement dans la racine et à la base du tronc. Minimale en avril-mai (127,9 mg par gramme de matière sèche dans le liber des racines, 91,3 mg à la base de la tige, 60,7 mg à la mi-hauteur), cette teneur augmente alors très brusquement jusqu'en juillet dans la racine et aux deux niveaux considérés de la tige. Elle se maintient à un taux très élevé de juillet à décembre (327,5 mg) dans la racine, de juillet à février (383,5 mg) à la base de la tige. Elle diminue au contraire dès le mois de septembre au milieu du tronc (188,1 mg en juillet et 107,4 mg en septembre).

Dans le xylème des auxiblastes (pousses de 1 à 4 ans) ces composés se trouvent en quantité extrêmement faible (3,1 mg par gramme de matière sèche au maximum). Leur teneur diminue régulièrement avec le vieillissement des pousses. Cependant on remarque qu'il existe un maximum en juin chez les pousses de seconde et troisième années. Dans l'écorce des auxiblastes (pousses de 1 à 4 ans) la teneur en composés leucoanthocyanniques augmente régulièrement avec l'âge (76,9 mg dans les jeunes

pousses de première année, 149,2 mg à la fin de la quatrième année). Les leucoanthocyannes et les tannoïdes se trouvent présents à des taux voisins.

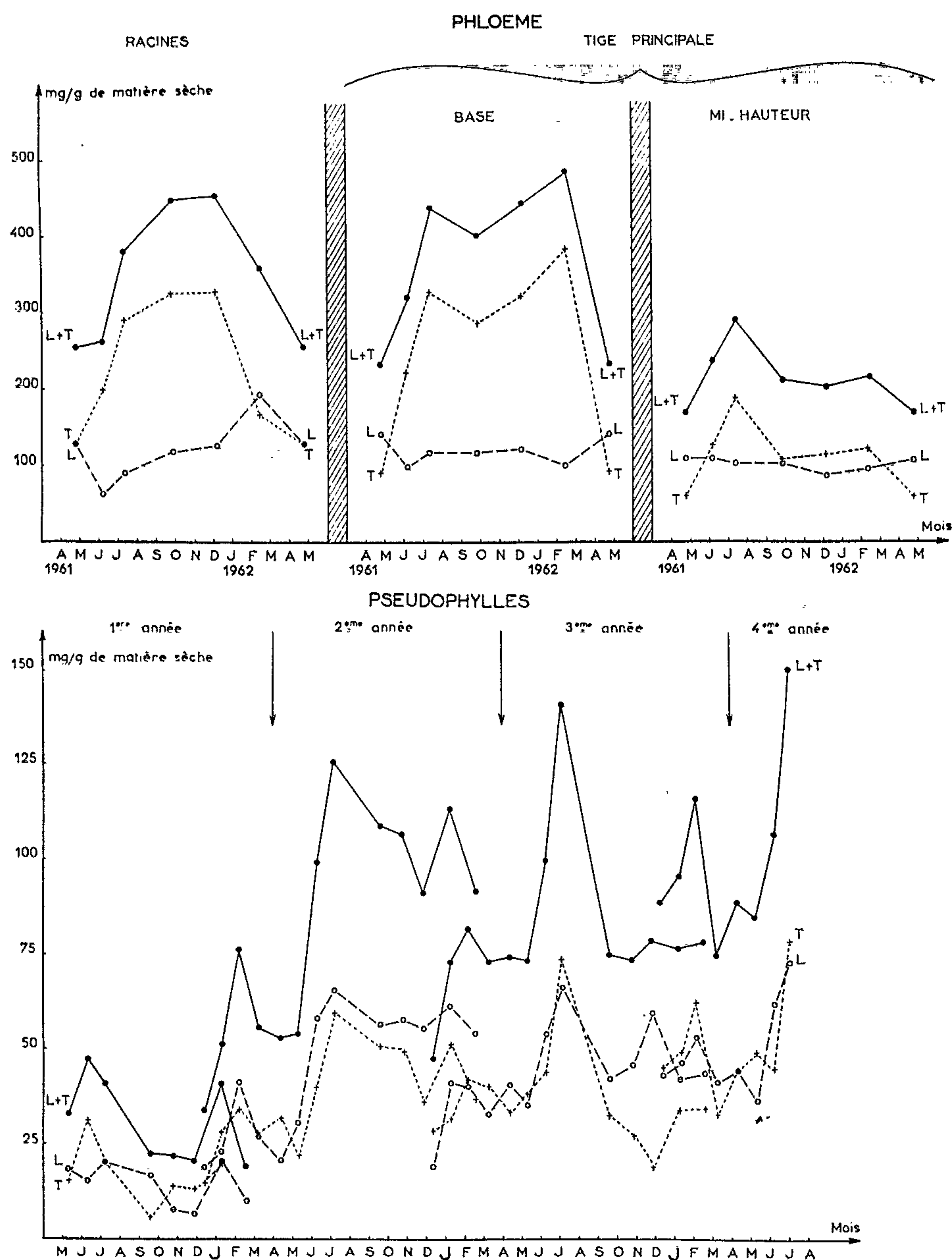



Fig. 1. — Variations des teneurs (milligrammes par gramme de matière végétale sèche) en leucoanthocyannes et en tannoïdes du phloème (des racines et de la tige principale) et des pseudophylles au cours de leur vieillissement.

La teneur en composés leucoanthocyanniques des pseudophylles (exprimée comme précédemment par rapport à la matière sèche) est comparable à celle de l'écorce. Mais il existe dans ces organes des variations

saisonnières particulièrement significatives. Au cours de leurs quatre années d'existence on note un maximum très important en juillet. Après une baisse automnale, se maintenant jusqu'en novembre-décembre, l'accumulation de ces substances reprend à partir du mois de janvier, pouvant conduire à un premier maximum en février, toujours moins intense que

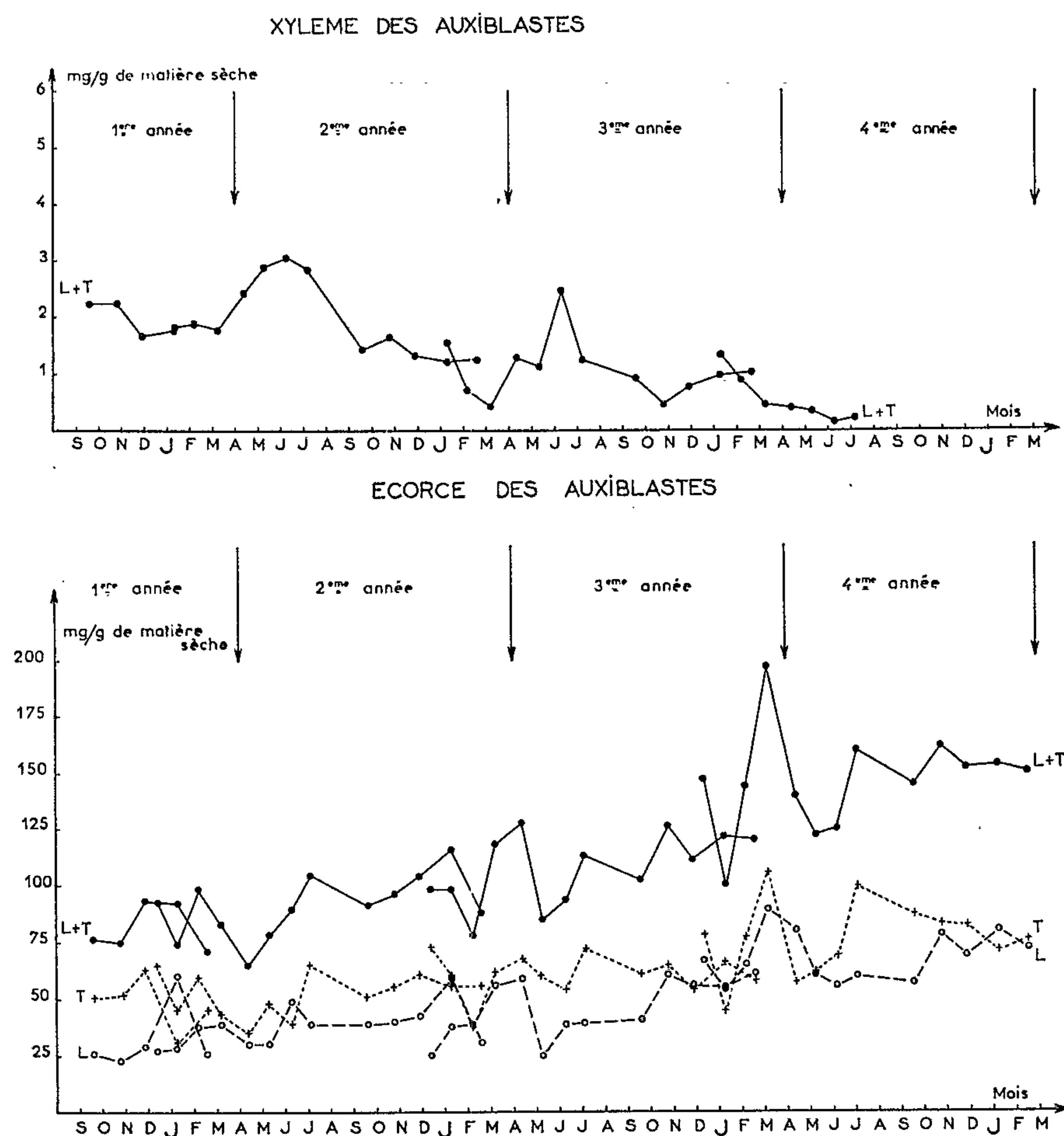



Fig. 2. — Variations des teneurs (milligrammes par gramme de matière végétale sèche) en leucoanthocyannes et en tannoïdes du xylème et de l'écorce des auxiblastes en fonction de l'âge des pousses.

celui de juillet. Les pseudophylles s'enrichissent progressivement en composés leucoanthocyanniques avec l'âge, mais les proportions relatives de leucoanthocyannes et de tannoïdes restent toujours voisines.

L'étude histochimique montre (*fig.* 3 et 4) que les leucoanthocyannes sont synthétisées uniquement par le parenchyme chlorophyllien ([4]); les tannoïdes se trouvent non seulement dans ce parenchyme mais aussi dans quelques cellules de l'endoderme et dans le tissu de transfusion. Ce dernier forme en outre du phlobaphène à partir de la deuxième année.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 3. — Localisation des leucoanthocyannes et des tannoïdes dans une pseudophylle de 1re année.

A. Pseudophylle (23 mai 1962) traitée par le bichromate de potassium. Les leucoanthocyannes sont localisées dans le parenchyme chlorophyllien.

B. Pseudophylle traitée par l'acétate de plomb. Tannoïdes et leucoanthocyannes se distinguent moins bien l'un de l'autre qu'après un traitement par le bichromate de potassium (23 juillet 1962).

*p*, parenchyme chlorophyllien; *e*, endoderme; *t*, tissu de transfusion; L, leucoanthocyannes; T, tannoïdes.

Fig. 4. — Localisation des leucoanthocyannes et des tannoïdes dans les pseudophylles de 2e année.

C. Pseudophylle de 2e année (9 juillet 1962) traitée par le bichromate de potassium. Les divers tissus sont plus riches en composés leucoanthocyanniques que la 1re année; de plus, les tannoïdes sont plus abondants dans le tissu de transfusion que dans le parenchyme chlorophyllien.

D. Pseudophylle de 2e année (23 juillet 1962) traitée par le bichromate de potassium. Tous les tissus se sont enrichis en composés leucoanthocyanniques.

Ainsi les leucoanthocyannes et les tannoïdes présents dans les trois organes végétatifs semblent étroitement liés à l'activité métabolique; les leucoanthocyannes qui, dans l'aiguille, se trouvent seulement dans le parenchyme chlorophyllien paraissent formées les premières, elles se polymériseraient en tannoïdes; ils se déplaceraient vers les autres organes et les tannoïdes pourraient constituer une matière de réserve en s'accumulant dans le liber de la racine et de la base du tronc.

(*) Séance du 1er avril 1963.

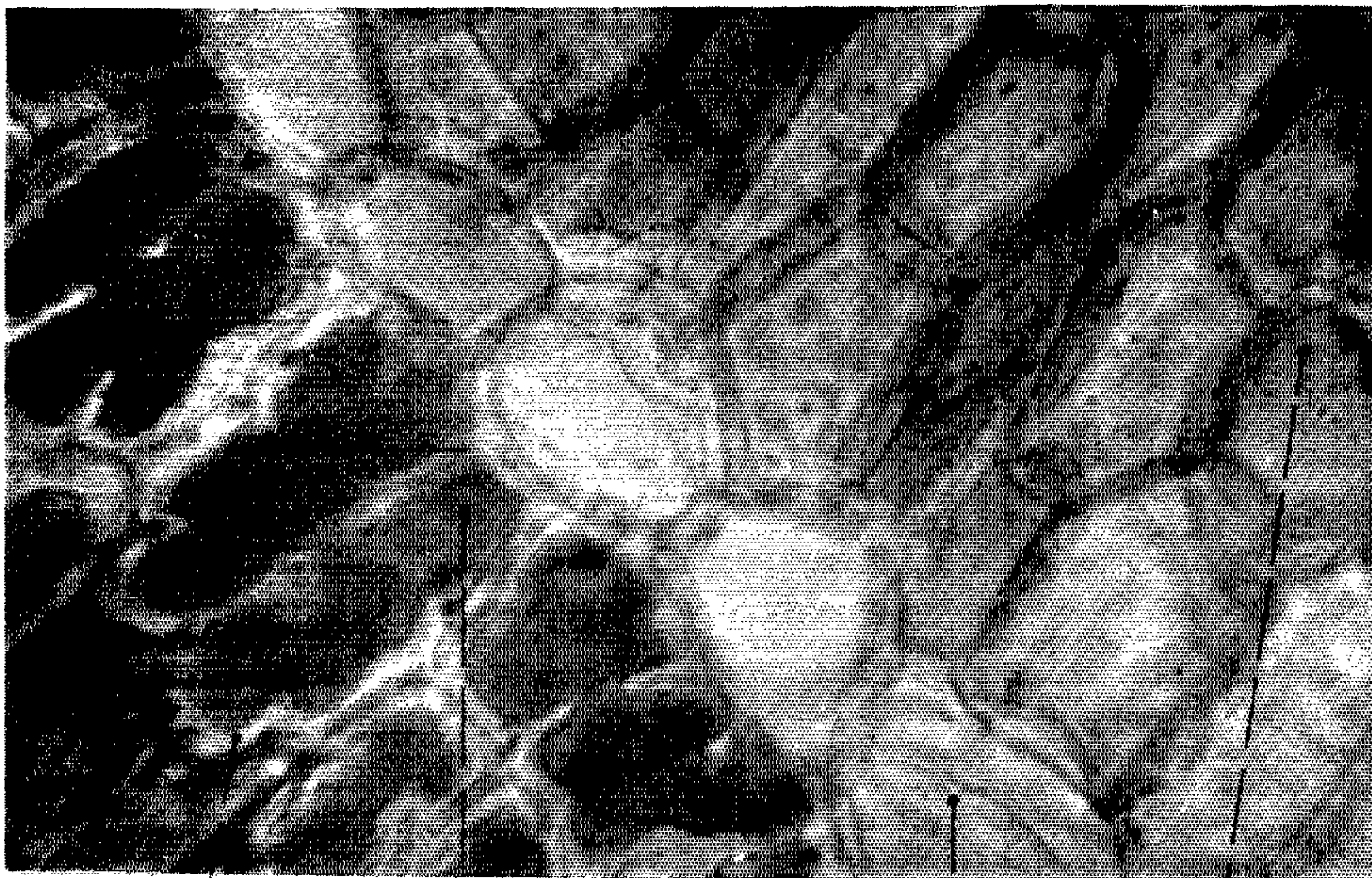
(1) R. David et J. Masquelier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1325.

(2) S. L. Krugman, *Forest Science*, 5, no 2, 1959, p. 169-173.

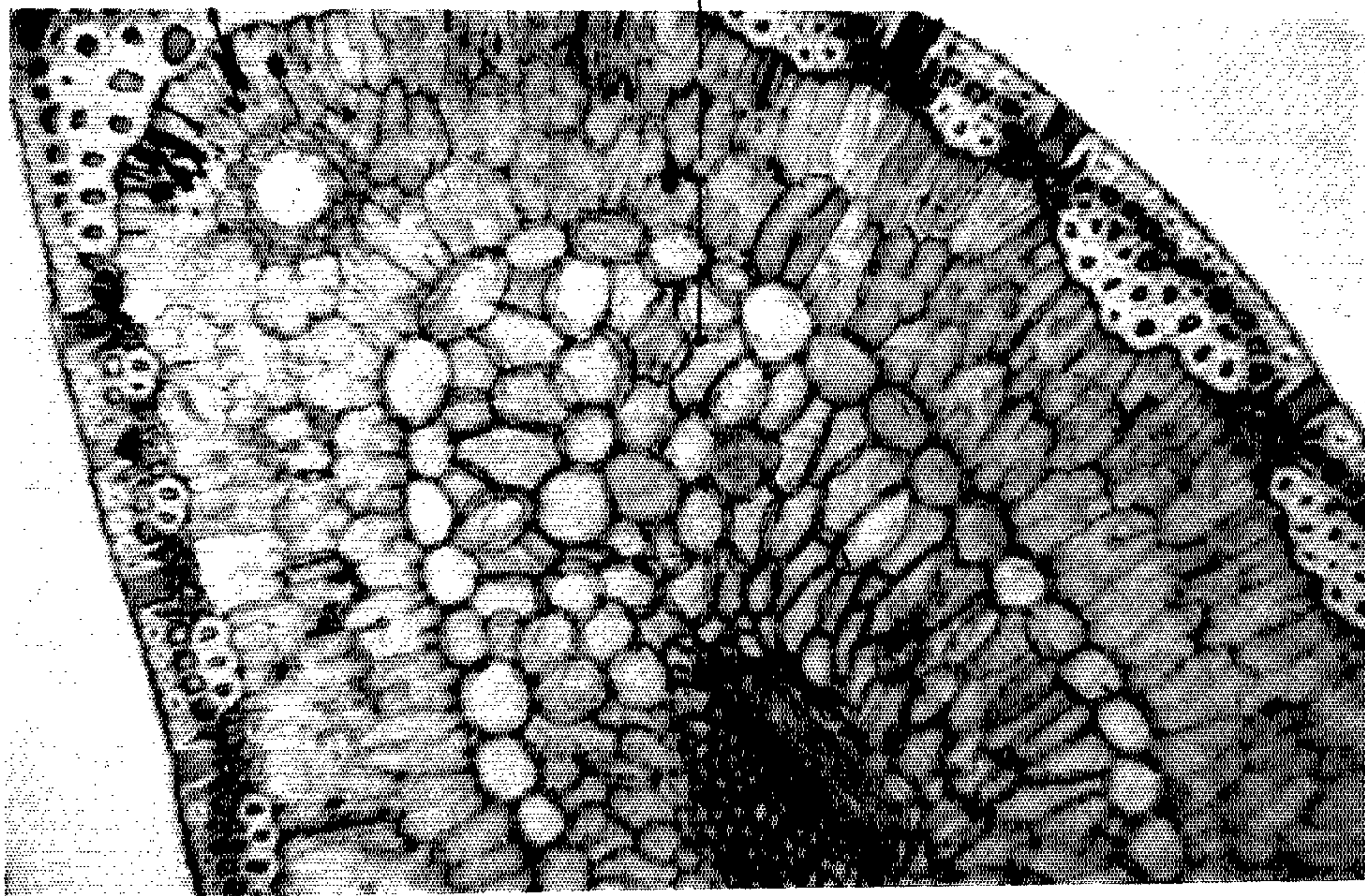
(3) Les composés leucoanthocyanniques, séparés d'après leur caractère de solubilité, sont évalués colorimétriquement après transformation en anthocyannes par hydrolyse chlorhydrique.

(4) Les pseudophylles de certains sujets obtenus par multiplication végétative prennent parfois une coloration rouge due à la présence d'anthocyanne localisée dans le parenchyme chlorophyllien. Ces anthocyannes sont formées sans doute à partir des leucoanthocyannes et constituent une preuve supplémentaire de la stricte localisation de ces dernières dans le parenchyme chlorophyllien.

A



p L t e T



B

Fig. 3.







Fig. 4.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Sur les Hêtraies naturelles du Nord-Ouest de la France.* Note (*) de MM. **Lucien Durin** et **Jean-Marie Gehu**, transmise par M. Roger Heim.

D'authentiques Hêtraies naturelles atlantiques existent sur les collines du Nord-Ouest de la France. Elles sont définies par l'absence des espèces médio-européennes, l'abondance des atlantiques et appartiennent à l'une ou l'autre des trois sous-alliances phytosociologiques du *Cephalanthero-Fagion*, de l'*Eu-Fagion*, du *Luzulo-Fagion*.

La connaissance phytosociologique des Hêtraies d'Europe a fait, récemment, de grands progrès et l'on s'achemine vers une classification naturelle de celles-ci. Toutefois, si les Hêtraies médio-européennes ont donné lieu à de nombreuses études, celles des régions atlantiques restent bien moins connues, malgré les excellents Mémoires d'Allorge et de Lemée. Récemment encore contestée, l'existence de Hêtraies naturelles, véritables « *Fagetum* », sur les collines à climat océanique, est maintenant admise par la plupart des Phytosociologues.

Une étude de Roisin tente d'établir une systématique des Hêtraies atlantiques; étayée sur un parcours rapide des forêts de l'Ile de France, soumises à des influences géographiques diverses et opposées, elle ne nous semble pas susceptible de dégager les caractères phytosociologiques réels de ces Hêtraies. Une prospection méthodique, que nous menons depuis plusieurs années dans les massifs boulonnais, picard, normand et armoricain, nous a permis d'étudier un certain nombre de Hêtraies davantage soumises à l'influence océanique.

Une centaine de relevés floristiques nous autorisent à y relever les caractères suivants :

*Strate arborescente :* large dominance du Hêtre, avec régénération naturelle, par semis, parfois de souche, en association avec le Frêne, le Chêne pédonculé, le Charme et, plus rarement, le Merisier, l'Orme, le Chêne sessile. Le Tilleul à grandes feuilles manque complètement; les Érables sont rares.

*Strate arbustive :* souvent discontinue, à Houx, Noisetier, Charme, Aubépine, Érable champêtre, Cornouillier sanguin, mais dépourvue de Sureau à grappes.

*Strate herbacée :* diversement riche, suivant la nature du sol, en « compagnes des Hêtres » et espèces des « *Fagetalia* » : *Anemone nemorosa, Lamium galeobdolon, Hedera helix, Euphorbia amygdaloides, Carex silvatica, Polygonatum multiflorum, Asperula odorata, Mercurialis perennis, Neottia nidus avis, Melica uniflora.*

Deux différences floristiques essentielles apparaissent vis-à-vis des Hêtraies continentales :

1° Absence des médio-européennes *Lathyrus vernus*, *Poa Chaixii*, *Polygonatum verticillatum*, *Festuca silvatica*, *Luzula albida*, *Senecio Fuchsii*, dont la limite occidentale est l'Avesnois dans le Nord-Ouest, et, *a fortiori*, des montagnardes *Prenanthes purpurea*, *Dentaria digitata*, *D. pinnata*, *Ranunculus platanifolius*, etc.

Notons, cependant, la présence d'*Elymus europæus* en forêt d'Eu, celle de *Daphne Mezereum* et de *Dentaria bulbifera* jusqu'en basse-Normandie.

2° Fréquence des atlantiques et sud-atlantiques : *Endymion non scriptum*, *Luzula Forsteri*, *Primula acaulis*, *Ruscus aculeatus*, *Ilex aquifolium*, *Hedera helix*, *Conopodium denudatum*, *Daphne laureola*, *Tamus communis*, *Festuca heterophylla*, *Sorbus torminalis*, etc. auxquels se joignent *Melittis melissophyllum* (vallée de la Seine), *Hypericum androsæmum* (massif armoricain).

Ces caractères floristiques permettent, et nous ne pouvons partager l'opinion de Roisin, la création de « *Fagetum* » propres au domaine atlantique. Mais nous pensons, comme cet auteur et le Professeur Tüxen, que toutes les Hêtraies doivent être rangées dans le seul ordre des *Fagetalia silvaticæ*, alliance du *Fagion*.

Comme en Allemagne, nos Hêtraies peuvent être classées, sur des bases floristiques et dynamiques, dans l'une des trois sous-alliances de R. Tüxen :

*a*. Hêtraies du *Cephalanthero-Fagion*, sur sol rendzinoïde, à flore calcicole et thermophile : *Cephalanthera ensifolia*, *C. grandiflora*, *Aquilegia vulgaris*, *Primula veris*, *Viola hirta*, *Helleborus fœtidus*, *Carex glauca*, *Ligustrum vulgare*, *Melittis melissophyllum*, *Buxus sempervirens*, etc.

Par dégradation, elles donnent des groupements neutro-basiques du *Carpinion* (hors de l'aire du *Quercion pubescentis*, inexistant dans le Nord-Ouest) et des pelouses, souvent herbeuses, du *Meso-Bromion*.

Ces Hêtraies abondent sur la Cuesta boulonnaise (Desvres-Samers), les collines d'Artois (Hesdin) et en Normandie (Eu, vallée de la Seine, etc.). Du type *Daphneto-Fagetum* (Hêtraies à *Daphne laureola*), non superposables au *Carici-Fagetum* de l'Europe moyenne, même comme race occidentale, elles y existent sous deux aspects différents; l'un thermophile, à *Helleborus fœtidus*, *Ruscus aculeatus*, etc. (Normandie), l'autre, plus septentrional (Boulonnais), riche en *Euphorbia dulcis* et espèces des *Fagetalia*.

*b*. Hêtraies de l'*Eu-Fagion*, sur sol brun mésotrophe, à flore d'humus doux, donnant, par dégradation, des bois du *Carpinion* et des prairies des *Arrhenatheretalia*.

Elles abondent dans les massifs picard et cormand (Boulogne, Hesdin, Eu, Brotonne, Balleroy, etc.). Plus rares en Bretagne, elles y apparaissent lorsque la roche est suffisamment riche en bases (Diorite à Beffou, en Arrée!).

Sous diverses variantes, ces Hêtraies appartiennent à une association nettement atlantique (*Endymieto-Fagetum*) que Roisin rattache, à tort, au *Melico-Fagetum* montagnard de l'Europe moyenne.

*c.* Hêtraies du *Luzulo-Fagion*, sur sol brun altéré, ou silicaté, acide et pauvre, moins, cependant, que celui du *Quercion-roboripetrææ*; à flore nettement silicicole : *Carex pilulifera*, *Vaccinium myrtillus*, *Blechnum spicant*, etc. et autres transgressives du *Quercion*. Certaines de ces espèces peuvent, en climat océanique, se développer sur sol riche, mais ont, ici, leur optimum, pour la Hêtraie.

La dégradation de ces Hêtraies mène au taillis du *Quercion*, puis aux landes des *Ulicetalia*.

Elles ne manquent pas en région atlantique, comme le pense Roisin. Divers exemples s'en trouvent en forêt de Clairmarais, Brotonne, Balleroy, etc. Toutefois, en Bretagne, elles deviennent rares, cédant la place aux forêts du *Quercion* mêlé de Hêtres (*Fago-Quercetum*). Elles n'en existent pas moins, çà et là; à l'embouchure de l'Arguenon, par exemple, où un magnifique peuplement a été reconnu lors de la 19e excursion internationale de Phytosociologie.

*En conclusion*, les Hêtraies atlantiques nous apparaissent définies par un important cortège d'espèces occidentales, ce qui nous paraît justifier la création d'associations de Hêtraies propres au domaine atlantique, dans le Nord-Ouest de la France. Cependant, comme en Europe moyenne, la subdivision du *Fagion* en trois sous-alliances reste, ici, parfaitement juste. On remarquera que plus le climat est océanique, plus les espèces du *Carpinion* transgressent dans le *Cephalanthero-Fagion* qui n'en garde pas moins nombre de ses caractéristiques. Enfin, le *Luzulo-Fagion*, quoique plus rare, existe en domaine atlantique.

Ce n'est donc que par l'étude des forêts de régions océaniques, telles celles du Nord-Ouest français, que se révèleront, pensons-nous, les caractères réels des Hêtraies naturelles authentiquement atlantiques.

(*) Séance du 8 avril 1963.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'orientation des embryons jumeaux obtenus par fissuration parallèle à l'axe présumé du blastoderme non incubé de l'œuf de Caille* (Coturnix coturnix japonica). Note (*) de M. **Hubert Lutz** et Mme **Yvonne Lutz-Ostertag**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les expériences de fissuration parallèle à l'axe présumé du blastoderme non incubé de l'œuf de Cane [Ét. Wolff et H. Lutz (1); H. Lutz (2), (3)] ont permis d'obtenir des embryons jumeaux qui dans deux tiers des cas sont parallèles entre eux et dans le tiers restant sont, soit en position tête contre tête, soit en position tête contre queue. Il est intéressant de signaler à ce sujet que lors de l'intervention le blastoderme de l'œuf de Cane est uniformément blanchâtre; aucun indice visible ne permet de l'orienter; on ne connaît que l'axe présumé du futur embryon donné par la règle de von Baer qui est valable dans 65 % des cas environ. Par contre, celui de l'œuf de Caille présente dans la plupart des cas une aire embryonnaire et une aire extra-embryonnaire nettement délimitées. De plus, dans un certain nombre de cas (91 cas sur 215 blastodermes non incubés, observés pour ces expériences), on remarque même immédiatement après la ponte l'existence du croissant de Koller (4). Enfin dans quelques cas le blastoderme a même aspect que celui de l'œuf de Cane. En somme, le blastoderme non incubé de l'œuf de Caille se présente sous trois aspects différents du moins si l'on se réfère à celui de l'œuf de Poule (4).

L'existence du croissant de Koller nous a paru particulièrement intéressant, car il permet d'orienter d'une façon assez précise le blastoderme de l'œuf non incubé. Dans 38 cas sur 38, l'orientation présumée donnée par le croissant, correspondait à l'axe réel, comme cela est aussi le cas pour l'œuf de Poule (2).

Nous avons essayé d'appliquer la technique de la fissuration *in vivo* au blastoderme non incubé de l'œuf de Caille orienté, soit d'après la règle de von Baer, soit d'après le croissant de Koller, lorsque celui-ci était visible. Dans les deux cas la fissure est menée parallèlement à l'axe présumé. L'ensemble des résultats est donné dans le tableau.

1. *Résultats obtenus avec les blastodermes orientés d'après le croissant de Koller.* — Pour 91 expériences on obtient 70 paires de jumeaux faisant entre eux un angle plus ou moins important (*fig.* 1 à 3); les parties posté-

Explication des figures.

Fig. 1. — Embryons jumeaux symétriques en position queue contre queue.
Fig. 2. — Embryons jumeaux à régions postérieures accolées.
Fig. 3. — Embryons jumeaux à axes divergents.
Fig. 4. — Embryons jumeaux parallèles.

M. Hubert Lutz et M^me^ Yvonne Lutz-Ostertag.












| | Blastoderme orienté suivant | |
|---|---|---|
| | la règle de von Baer. | le croissant de Koller. |
| Deux embryons à axes parallèles | 51 | – |
| Deux embryons à axes divergents | 22 | 70 |
| Un embryon antérieur et un postérieur | 18 | – |
| Deux embryons à orientation non définissable | 16 | 10 |
| Un embryon + une aire vasculaire | 1 | – |
| Deux aires vasculaires sans embryon | 4 | – |
| Un embryon après soudure | 12 | 11 |
| Total des expériences | 124 | 91 |

rieures des embryons sont très rapprochées, voire soudées, alors que les régions antérieures divergent; dans certains cas les embryons obtenus sont symétriques par rapport à un plan (*fig.* 1). Dans les cas extrêmes les embryons sont en position queue contre queue. C'est là une position que nous n'avons jamais obtenue auparavant.

— Dans 10 cas il y a formation de deux embryons, mais par suite de l'existence d'un vaste trou central, il n'est pas possible de les orienter.

— Enfin dans 11 cas les moitiés séparées du blastoderme se sont soudées pour ne former qu'un seul embryon.

2. *Résultats obtenus avec les blastodermes orientés d'après la règle de von Baer.* — Pour 124 expériences on obtient :

— 51 paires d'embryons parallèles (*fig.* 4) et 22 paires à orientations divergentes comme dans le cas précédent; nous supposons que dans ce dernier cas la fissure passe par hasard par le croissant de Koller, qui n'était pas nettement visible, et qui par conséquent ne pouvait nous servir de repère pour orienter le blastoderme;

— 18 paires d'embryons sont, soit en position tête contre tête (12 cas), soit situés l'un derrière l'autre (6 cas);

— 16 paires à orientation non définissable par suite de l'existence d'un grand trou central;

— dans 12 cas, un seul embryon résultant des moitiés recollées.

En somme, ces expériences nous permettent d'obtenir deux types de résultats pour des expériences menées d'une façon rigoureusement identique : des embryons jumeaux parallèles et des embryons à orientation plus ou moins divergente, mais ces deux types de résultats correspondent en réalité à des stades d'intervention différents : dans le premier cas (embryon parallèle) le blastoderme est uniformément blanchâtre ou présente une aire extra-embryonnaire et une aire embryonnaire; dans le deuxième cas (embryons à orientation divergente) on distingue dans la région postérieure du blastoderme le croissant de Koller. S'il en est bien ainsi, il serait possible d'après le résultat obtenu de définir le stade de la différenciation où a été effectuée l'intervention. Ces expériences mettent en même temps l'accent sur le fait que le terme stade « non incubé » n'a

qu'une signification très relative; en réalité, le blastoderme au moment de la ponte se trouve à des stades de développement très variables qu'on peut définir par l'observation directe. Avec l'apparition du croissant de Koller il est possible d'orienter le blastoderme, comme le montrent les expériences préliminaires ainsi que celles des fissurations perpendiculaires à ce croissant où l'on n'obtient plus qu'un seul type de résultats.

*Conclusion.* — Au moment de la ponte le blastoderme de l'œuf de Caille se présente à différents stades de développement : *a.* stade uniformément blanchâtre; *b.* stade de la formation de l'aire extra-embryonnaire et de l'aire embryonnaire; *c.* stade de croissant de Koller. Une fissuration parallèle à l'axe présumé donne dans les deux premiers cas deux embryons parallèles, et dans le troisième cas deux embryons divergents. L'apparition du croissant de Koller semble marquer une étape importante dans la symétrisation du blastoderme.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) Ét. Wolff et H. Lutz, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1301.

(2) H. Lutz, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 38, 1949, p. 79-144.

(3) H. Lutz, M. Departout, J. Hubert et Cl. Pieau, *Develop. Biol.*, 6, 1963, p. 23-44.

(4) Koller, *Arch. mikr. Anat.*, 20, 1882, p. 174-211.

(5) L. Vakaet, *J. Embryol. exp. Morph.*, 10, 1962, p. 38-57.

(*Laboratoire de Biologie animale*
*de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'évolution en greffes cœlomiques, du constituant cortical isolé des gonades femelles et intersexuées de l'embryon de Poulet.* Note (*) de M^me **KATY HAFFEN**, présentée par M. Étienne Wolff.

La formation des follicules primaires dans une gonade ♀ est une propriété intrinsèque du cortex ovarien, elle n'a pas lieu dans un cortex induit expérimentalement chez le mâle, même lorsque celui-ci est dissocié de sa medulla et recombiné à une médullaire ♀. La sécrétion féminisante n'est pas élaborée par le cortex d'une gonade ♀ embryonnaire.

Dans un travail antérieur, en collaboration avec Ét. Wolff (1961) (1), nous avions montré que les gonades mâles, féminisées sous l'influence d'une hormone ♀ cristallisée ou d'une greffe d'ovaire, ont la même action féminisante que les ovaires embryonnaires, mais qu'elles n'ont pas les mêmes potentialités évolutives que ces derniers. En effet, leur cortex développe rarement des follicules primaires et régresse rapidement.

Nous nous sommes demandé si l'inhibition du cortex induit expérimentalement provient d'une action antagoniste de la medulla ou d'une insuffisance du cortex lui-même. Nous avons aussi cherché à savoir si la formation des follicules primaires dans une gonade ♀ est une propriété intrinsèque du cortex ou si elle est liée à la présence de la médullaire.

Pour répondre à ces questions, nous avons dissocié le cortex de la medulla des gonades femelles et des gonades intersexuées de l'embryon de Poulet. Nous avons greffé le cortex, à l'état isolé, dans le cœlome de jeunes embryons de Poulet et étudié, d'une part, leur évolution au cours de passages dans des hôtes successifs, d'autre part, les transformations qu'ils produisent sur les hôtes mâles. Enfin, nous avons recombiné le cortex d'une gonade intersexuée à la médullaire d'une gonade femelle.

Les expériences ont été faites sur des embryons de Poulet de race Leghorn blanche. Les deux constituants des gonades gauches, cortex et medulla, sont séparés l'un de l'autre au moyen de la technique à la trypsine diluée de A. Moscona (1952) (2). Le cortex entier ou des fragments sont greffés dans la somatopleure gauche d'embryons de Poulet de 3 jours (stades 17 à 19 de V. Hamburger et H. L. Hamilton (3).

Les greffons retrouvés dans un 1^er hôte sont transférés dans un 2^e, puis dans un 3^e ou 4^e hôte (chaque passage correspond à une période de 10 à 12 jours).

Les gonades intersexuées sont prélevées sur des embryons qui ont reçu une injection de 100 à 150 μg de dipropionate d'œstradiol en solution huileuse à 2 ou 3 jours d'incubation.

A. *Constituant cortical des gonades femelles.* — Isolé avant ou au moment de la différenciation sexuelle, le constituant cortical des gonades femelles de 7 à 10 jours d'incubation donne naissance à de volumineux greffons de type ovarien. L'examen histologique confirme l'aspect morphologique : un très épais cortex, bourré de nids à ovocytes recouvre une importante médullaire lacunaire *néoformée* (21 cas). Ce résultat est identique à celui qu'on obtient en culture *in vitro* avec l'épithélium germinatif des gonades embryonnaires de Canard (Ét. Wolff et K. Haffen, 1959) (4).

Il n'en est pas de même des cortex ovariens, prélevés sur des gonades très différenciées de 15 à 16 jours d'incubation, qui acquièrent une structure de type cortical pur (10 cas). Des ovocytes, isolés ou groupés en îlots, occupent toute l'épaisseur de l'organe. Les cellules du stroma qui séparent les nids les uns des autres forment, à certains endroits, des cordons épithéliaux, dont nous ignorons la signification.

Greffé dans des hôtes successifs, un cortex femelle capable de donner naissance à une médullaire (cas des cortex de 7 à 13 jours) évolue comme un fragment d'ovaire normal. De nombreux follicules sont présents dans la zone corticale, après le passage dans un 2e hôte. Après le passage dans un 3e hôte, les follicules ont augmenté de volume, le noyau des ovocytes présente l'image caractéristique du stade diplotène de la préméïose.

Les cortex ovariens dépourvus de médullaire *néoformée* s'accroissent peu. Singulièrement, ces explants sont moins riches en cellules germinales et, par conséquent, un petit nombre de follicules ovariens se développe, dont l'accroissement est notable au cours du 2e passage, faible au cours du passage suivant. Notons qu'en l'absence d'ovocytes, les cellules folliculaires se rassemblent et forment des nids, mais ne s'organisent pas en couronne.

Ces expériences montrent que les ovocytes se développent et peuvent s'entourer d'un follicule primaire dans un fragment cortical en l'absence de médullaire. Toutefois la présence de cette dernière agit favorablement sur la croissance du cortex et sur celle des follicules.

B. *Action du constituant cortical sur les hôtes mâles.* — B. Mintz et Ét. Wolff (1952) (5) avaient montré que des fragments de médullaire ovarienne, greffés dans la cavité cœlomique d'embryons de Poulet de 2 à 3 jours, exercent une puissante action féminisante sur les hôtes mâles.

Des fragments de cortex ovarien ont-ils la même action ? Nous avons examiné tous les cas où les greffons de cortex se trouvaient fixés dans un hôte mâle au voisinage des gonades après le 1er, le 2e, le 3e et le 4e passages. Il est remarquable de constater que seuls les greffons constitués de cortex et de médullaire *néoformée* (cas des cortex de 7 à 13 jours), sont capables de provoquer la féminisation du testicule gauche de l'hôte

(24 cas). Les cortex, prélevés sur des ovaires de 15 à 16 jours, qui ne donnent plus naissance à une médullaire, ne provoquent guère ou pas de transformations. Dans les cas les plus favorables (5 cas sur 10) elles se limitent au maintien de quelques lambeaux d'épithélium germinatif.

C. *Constituant cortical des gonades intersexuées.* — Le constituant cortical a été prélevé sur 17 gonades gauches d'embryons de 5 jours et demi à 9 jours d'incubation, qui ont reçu une injection d'hormone ♀ à 48 h. Le sexe des embryons n'étant pas prévisible à ce stade, la médullaire et la gonade droite, greffées respectivement dans des embryons hôtes, ont permis d'affirmer le sexe génétique mâle de l'épithélium germinatif, dans au moins six cas. L'épithélium germinatif génétiquement ♂ acquiert, en effet, une structure de type ♀ analogue à celle que présente l'épithélium germinatif ♀ de même âge. Elle est caractérisée par la présence d'un cortex et d'une médullaire plus ou moins lacunaire. Les cellules germinales, assez nombreuses dans le cortex, sont au début de la préméïose.

Si le constituant cortical des gonades intersexuées se comporte durant le premier passage comme celui d'une gonade ♀, il n'en est pas de même au cours des passages ultérieurs. La dégénérescence des ovocytes débute au cours du 2^e^ passage. Après le 3^e^ passage, la zone corticale contient des ovocytes dégénérés, la médullaire *néoformée* présente quelquefois, à ce stade, un ou deux cordons mâles.

D. *Associations de cortex intersexué et de médullaire femelle.* — Le constituant cortical de gonades intersexuées de 5 à 13 jours a été recombiné à de la médullaire ovarienne de 9 à 13 jours d'incubation (12 cas). Cette médullaire n'a en aucun cas favorisé l'évolution normale des ovocytes dans un cortex induit expérimentalement. Il apparaît comme vraisemblable que l'insuffisance du cortex des gonades intersexuées soit l'une des causes de l'absence de différenciation des ovocytes. Mais il reste à savoir, si l'absence de différenciation n'est pas due à l'incapacité des cellules germinales elles-mêmes. Des expériences sont actuellement en cours qui répondront peut-être à cette question.

*Conclusions.* — 1° Le constituant cortical des gonades femelles est capable de donner naissance à du tissu médullaire jusqu'à un stade avancé du développement embryonnaire. Cette faculté diminue à partir du 12^e^ jour pour disparaître complètement à 15 jours d'incubation.

2° Le constituant cortical des gonades intersexuées de 5 à 9 jours se comporte, au cours du premier passage, comme celui d'une gonade ♀.

3° Des follicules primaires ne se forment que dans un cortex femelle. Dans un cortex mâle induit expérimentalement, les ovocytes ne se développent pas, même si le cortex est associé à une médullaire ♀.

4° Lorsque le constituant cortical des gonades femelles perd la faculté de donner naissance à une médullaire, il perd en même temps son action féminisante. Ceci prouve que la sécrétion féminisante n'est pas élaborée par le cortex d'une gonade embryonnaire.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Arch. Anat. Hist. Embr. norm. exp.*, 44 suppl., 1962, p. 273-302.

(2) A. MOSCONA, *Exp. Cell. Res.*, 3, 1952, p. 535-539.

(3) V. HAMBURGER et H. L. HAMILTON, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.

(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 48, 1959, p. 331-345.

(5) B. MINTZ et ÉT. WOLFF, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 494-495.

*(Laboratoire d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Collège de France et du C. N. R. S.)*

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Formation et développement du muscle gastrocnémien des Anoures en l'absence d'innervation.* Note (*) de M^lle **Françoise Izoard**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une patte, dont un artifice expérimental a empêché l'innervation, se développe néanmoins d'une manière typique (cuisse, jambe, pied), mais est anormalement grêle. Elle renferme des muscles fluets, composés de fibres musculaires moins nombreuses et plus minces que la normale, parce qu'elles contiennent moins de myofibrilles. A partir du stade où un membre normal deviendrait mobile et fonctionnel, les fibres musculaires (dont la structure histologique s'était normalement différenciée) dégénèrent en grand nombre.

Nous avons étudié la formation et le développement de la musculature en l'absence d'innervation. Nos recherches ont porté sur deux Anoures : *Rana dalmatina* Bonaparte et *Discoglossus pictus* Otth; le muscle choisi est le gastrocnémien.

Le type d'opération est dû à Hamburger ([1]) : un obstacle mécanique placé, chez l'embryon, entre la moelle épinière et la future ébauche de la patte empêche la pénétration ultérieure des nerfs dans le membre. Celui-ci se trouve donc privé d'innervation dès les premiers stades de sa formation.

L'opération est effectuée au stade du bourgeon caudal avancé. Hamburger avait étudié les pattes privées de nerfs uniquement à l'étape finale, juste avant la métamorphose; nous avons suivi leur développement.

A. Développement des membres privés de nerfs. — Les bourgeons de membre se forment et s'accroissent normalement jusqu'au stade 46 ([2]), stade où — chez un têtard témoin — une excitation de la patte déclenche une réponse musculaire. Dès ce moment, les membres des opérés restent plus petits dans leur ensemble (ils atteignent en longueur et en diamètre les 9/10^e environ d'une patte normale), mais sont harmonieusement proportionnés. Ils sont paralysés et ne se rétractent pas sous l'effet d'une piqûre.

A partir du stade 50 (stade où un têtard témoin utilise ses pattes conjointement à la queue pour nager), les membres privés de nerfs s'atrophient rapidement et se présentent comme des appendices inutiles, curieusement tordus et enchevêtrés l'un dans l'autre. A la métamorphose, leur diamètre atteint à peine les 2/3 de celui d'une patte témoin; leur longueur, au contraire, est presque normale.

B. Développement de la musculature des membres privés de nerfs. — Tous les muscles sont présents, à leur place normale, dans le membre postérieur de l'un et l'autre des Anoures étudiés. Mais ils restent anormalement minces, tandis que leur longueur est à peu près celle des muscles témoins, et cet aspect s'accentue au cours du développement.

La diminution du volume des muscles tient à deux causes principales qui se succèdent dans le temps, comme nous allons le voir par l'étude du gastrocnémien.

1° *Diminution du nombre des fibres et des fibrilles constituantes du muscle.* — Au début du développement, l'ébauche du gastrocnémien présente l'aspect typique banal; cependant, le nombre originel de myoblastes indifférenciés est inférieur à la normale et les divisions mitotiques sont moins nombreuses. Il s'individualise donc moins de fibres primaires ([3]) et, par la suite, moins de fibres musculaires nouvelles.

A cette première raison d'amincissement s'ajoute le fait que le nombre de fibrilles contenues dans chaque fibre est, lui aussi, très réduit. Dans le muscle gastrocnémien des opérés arrivé à son complet développement, les plus larges des fibres atteignent en effet, en diamètre, seulement la moitié de celles du témoin. Leur structure, toutefois, est normale : les fibrilles constituantes sont typiquement striées.

2° *Dégénérescence ultérieure des fibres.* — Dès le stade 50 commence la dégénérescence, qui affecte particulièrement la jambe et le pied, sans frapper tout un muscle à la fois. Nous avons pu observer deux modes de dégénérescence, qui se rencontrent tous deux chez le Discoglosse. Seul, le premier est habituellement observé chez la Grenouille.

*a.* Dégénérescence par *rétraction :* La fibre musculaire se brise en un point et se gonfle au voisinage de la cassure. La striation dans le sens longitudinal disparaît, tandis que les fibrilles constituantes restent visibles. Les noyaux, qui demeurent en files dans les parties restées intactes, se groupent. Puis la dégénérescence semble courir comme une onde, entraînant avec elle — sous forme d'un amas sidérophile volumineux — les noyaux musculaires et les fibrilles histolysées, mais laissant sur place, dans un « fantôme de fibre » le cytoplasme granuleux qui, peu à peu, disparaît.

*b.* Dégénérescence par *enroulement :* La fibre musculaire se rompt en plusieurs points et s'enroule sur elle-même, donnant de petits paquets de fibres encore striées et des amas sidérophiles.

Plus on s'adresse à des stades âgés, plus on trouve de fibres en dégénérescence. Un peu avant la métamorphose, le muscle se présente comme un complexe assez lâche de fibres musculaires à différents degrés d'histolyse. Entre ces fibres, on trouve des fibres saines, d'aspect normalement strié. Puis l'état de dégénérescence, qui commence dans la partie moyenne et centrale du muscle, le gagne tout entier, tandis que les fibres restantes se resserrent et que de nouvelles fibres, en assez petit nombre toutefois, continuent à se différencier.

Les observations qui ont été faites sur les pattes des Anoures privées de nerfs permettent de tirer quelques conclusions :

1° L'innervation n'est pas nécessaire au développement des segments caractéristiques, ni des muscles typiques du membre. Elle n'est pas néces-

saire non plus pour que les fibres musculaires acquièrent leurs caractères de fibres striées;

2° L'innervation est indispensable pour l'édification d'un nombre normal de fibres musculaires et de myofibrilles, pour le maintien de la structure normale des fibres musculaires et pour l'acquisition de l'état fonctionnel.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) HAMBURGER, *Wilhelm Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen*, 114, 1929, p. 272-361.

(2) CAMBAR et MARROT, *Bull. biol.*, 88, n° 2, 1954, p. 168-177.

(3) IZOARD, *Formation et développement normaux du muscle gastrocnémien chez les Amphibiens Anoures* (inédit).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur l'existence de glandes endocrines protocérébrales chez* Othœs saharæ *Panouse (Arachnides, Solifuges).* Note (*) de M. **Claude Junqua**, présentée par M. Louis Fage.

L'auteur signale et décrit quatre petits organes endocrines, situés dans le cerveau d'un Solifuge, dont l'activité sécrétoire est en rapport avec la mue et qui semblent homologues des organes ventraux des Péripates, des Pycnogonides et des Scolopendres.

Nous avons déjà rapporté l'existence, chez un Solifuge, de quatre petits organes situés dans le protocérébron et contenant un produit de sécrétion [1].

Chaque ganglion cérébroïde possède deux de ces organes, situés côte à côte, dans un même plan horizontal, au niveau des globuli des *corpora pedonculata*, immédiatement sous le neurilemme. Ils ne sont isolés en aucune façon des centres nerveux et se trouvent directement au contact des globuli (*fig.* 1). Ils ont une forme sphérique ou lenticulaire et mesurent chez l'adulte environ 50 μ de diamètre. Ils sont constitués d'une ou deux assises cellulaires interrompues du côté du neurilemme par un orifice ou une échancrure. Le centre est occupé par une cavité communiquant avec l'extérieur et pouvant contenir un produit de sécrétion.

Les cellules constitutives de ces organes ne sont pas des neurones. Elles présentent bien plutôt un aspect épithélial et sont parcourues de fibrilles ou de canalicules très fins qui convergent vers le centre de l'organe (*fig.* 2 et 3). Lorsque ces structures sont coupées obliquement, elles forment une auréole, quelquefois deux, autour de la cavité centrale (*fig.* 4 et 6). Les noyaux de ces cellules, le plus souvent de forme allongée, mesurent de 6 à 8 μ et possèdent une chromatine très dense; on n'y distingue pas de nucléole.

Un autre caractère remarquable de ces organes, c'est qu'on peut y observer des mitoses, quel que soit l'âge de l'animal (*fig.* 5, 6 et 7). Nous en avons surtout remarqué peu avant et peu après la mue : elles sont alors en nombre appréciable (jusqu'à 6 dans le même organe).

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe sagittale de la masse nerveuse montrant la capsule périneurale en continuité avec l'aorte. La flèche indique l'organe glandulaire.

Fig. 2 à 7. — Coupes d'organes glandulaires d'*Othœs saharæ*.

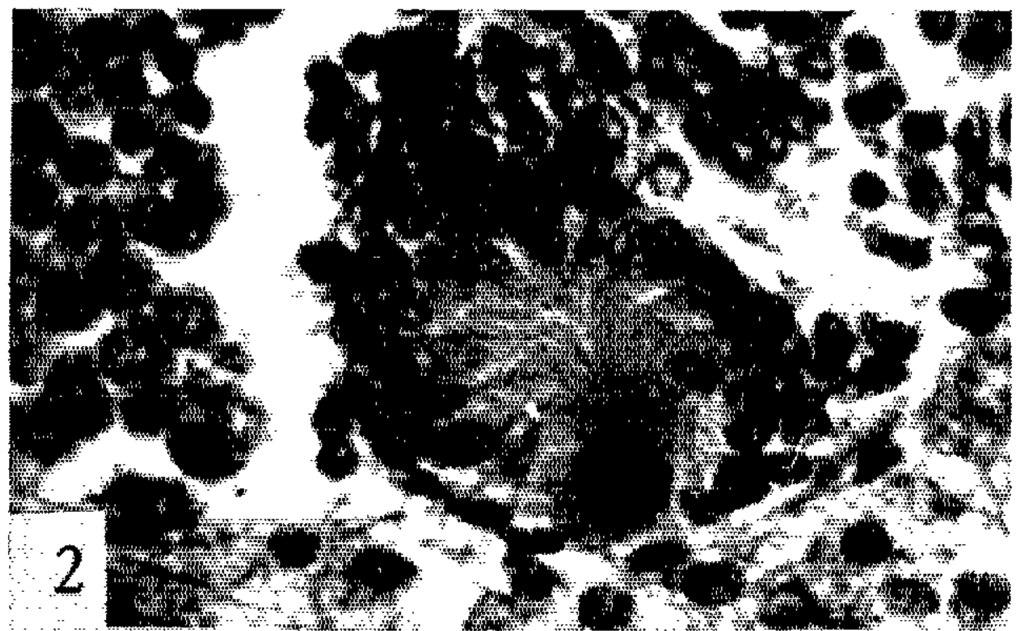
Fig. 8. — Organe ventral de *Scolopendra cingulata*, d'après Heymons.

Fig. 9. — Organe ventral d'*Anoplodactylus petiolatus*, d'après Dogiel.

Fig. 10. — Organe infracérébral de *Peripatoïdes occidentalis*, d'après Dakin.

Fig. 11. — Ébauche des organes infracérébraux chez *Paraperipatus amboinensis*, d'après Pflugfelder.

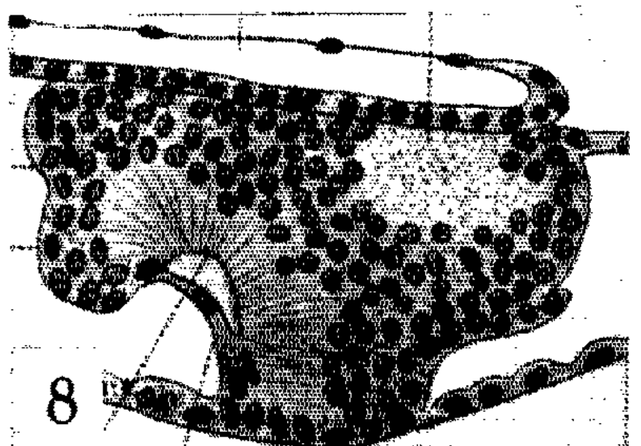

n. opt.
1


2

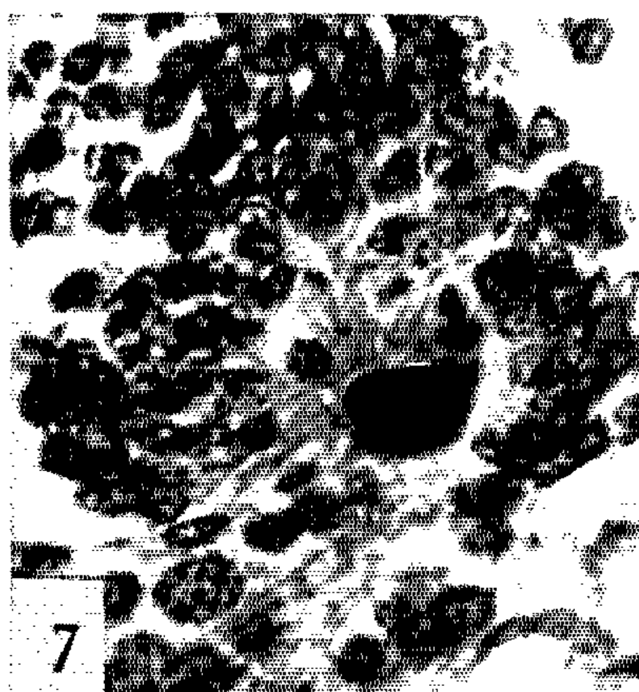

3

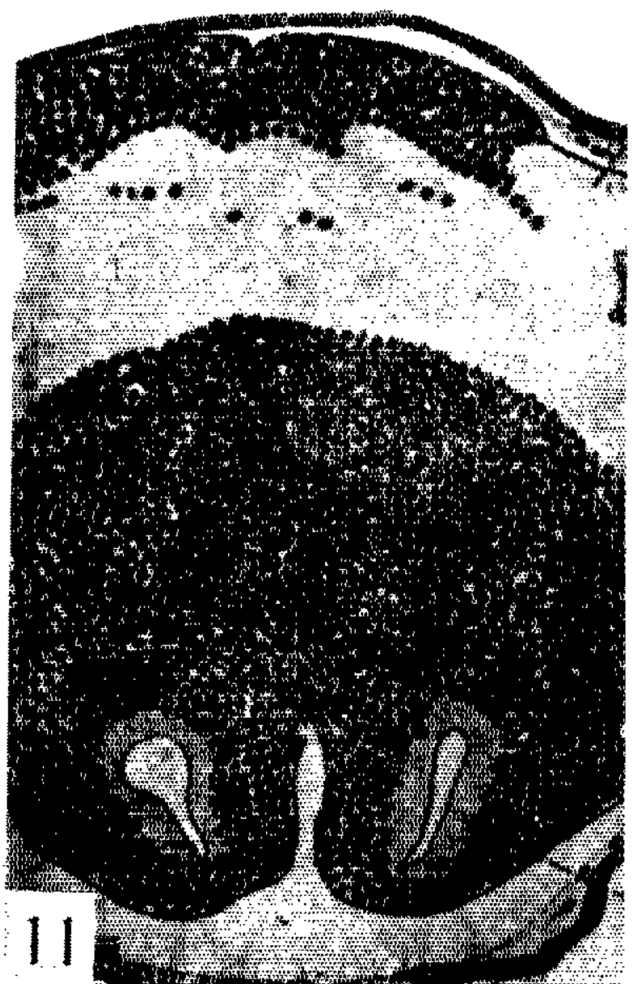

4

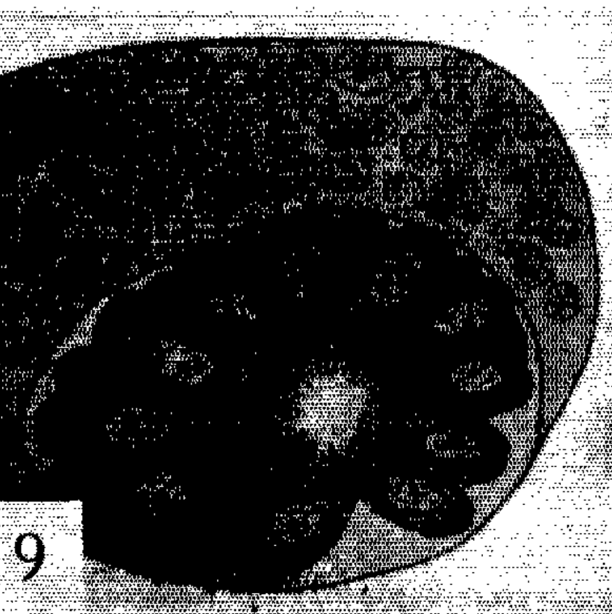

5

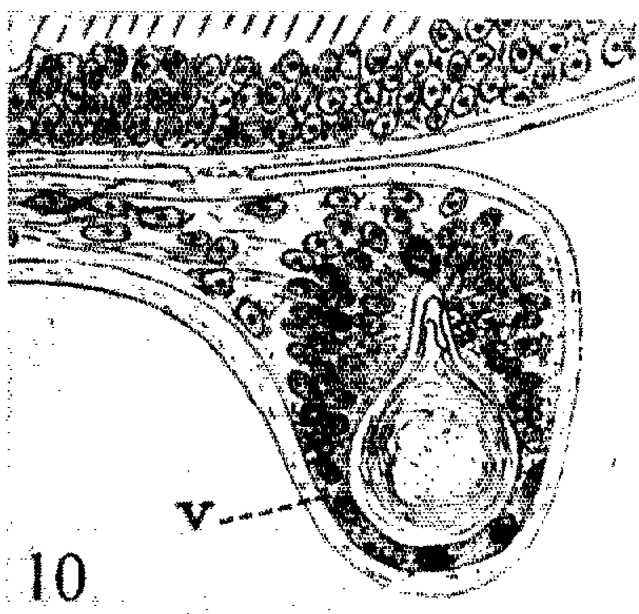

8


6


7


11


9


v
10

Le produit de sécrétion peut être plus ou moins abondant, mais il est bien rare qu'on n'en trouve aucune trace. Il présente une grande affinité pour l'hématoxyline chromique de Gomori et la fuschine paraldéhyde de Gabe, qui le colorent intensément après oxydation permanganique. Il prend la fuchsine acide ou l'éosine avec les trichromes de Masson et de Prenant.

Ce produit de sécrétion est incontestablement endogène ; on peut le voir s'écouler sous forme de granulations très ténues le long des fibrilles ou canalicules cytoplasmiques. De plus, nous n'avons encore jamais observé dans le protocérébron aucune cellule sécrétrice dont ce produit ait pu provenir. Sans doute semble-t-il très probable *a priori* qu'il doive exister chez les Solifuges, comme chez les autres Arthropodes (excepté les Xiphosures et les Pycnogonides), des cellules neurosécrétrices protocérébrales reliées par leurs axones à un organe neurohémal. Si c'est le cas, leur activité doit être très fugace car nous n'avons pu encore la surprendre malgré des sondages très serrés au cours du cycle de mue et au moment de la reproduction.

Le produit de sécrétion des organes vient s'accumuler dans la cavité centrale sous forme d'écailles concentriques qui s'épaississent puis se fusionnent pour donner finalement une masse globuleuse très dense qui peut devenir piriforme en s'engageant dans l'ouverture de l'organe.

Nous considérons que les méthodes histologiques employées, et mentionnées plus haut, ne permettent pas de distinguer plusieurs produits sécrétés. Au moment de leur sécrétion dans les cellules, les granules prennent tous le même colorant. Et si parfois, sur des coupes colorées par la méthode de Gomori, une légère coloration rose caractérise le centre du produit de sécrétion, c'est toujours que ce dernier est très rare, très diffus, très peu dense, et que sa texture plus lâche au centre doit permettre à la phloxine d'en imprégner les mailles. Si on lave la phloxine, la tache de sécrétion apparaît d'une teinte gris bleu uniforme et homogène.

Il existe une relation très nette entre le cycle de mue et l'activité sécrétrice de ces organes. Cette activité est intense pendant une période allant environ de 4 jours avant à 4 jours après l'adoption de la posture de mue ([2]). Elle décroît ensuite jusqu'à l'exuviation et après celle-ci on n'observe plus dans les organes qu'une sécrétion résiduelle peu importante.

Le problème se pose de l'évacuation de ce produit de sécrétion. Nous avons dit que les quatre glandes protocérébrales étaient situées à la lisière du cerveau, et que leur ouverture était toujours tournée vers l'extérieur. Or, nous avons constaté que, chez les Solifuges comme chez les Xiphosures, la masse nerveuse est incluse dans le système circulatoire « dont les parois ne jouent plus que le rôle d'un véritable névrilemme » ([3]). Lorsque l'aorte parvient au cerveau, sa paroi s'étale et enveloppe entièrement la masse nerveuse, engainant même les nerfs. Doit-on considérer que cette paroi a réellement valeur de neurilemme et l'assimiler à la *lamella neuralis* ? L'existence

d'une enveloppe bien différenciée plus interne nous paraît douteuse et en fait, le système nerveux se trouve enfermé dans une capsule périneurale où circule le sang. Le produit de sécrétion peut donc très bien passer dans la circulation, soit directement, soit par l'intermédiaire des hématocytes qui circulent nombreux dans ce sinus périneural. Cela expliquerait la charge de ces hématocytes en granulations ayant les mêmes affinités tinctoriales que le produit des glandes protocérébrales. Il est vrai qu'il peut y avoir à cela d'autres explications (4). Nous reviendrons plus tard sur ce point.

En ce qui concerne la signification de ces organes, leur examen attentif évoque grandement les organes ventraux des Péripates, des Pycnogonides et des Scolopendres, qui ont toujours été comparés entre eux par les auteurs (5) et dont l'homologie est généralement admise (6).

La comparaison est convaincante en ce qui concerne la situation et la configuration de ces organes, l'existence d'un orifice, la striation convergente signalée par tous les auteurs (comparer en particulier les figures 2 et 8; 7 et 10; 4 et 9), l'abondance des mitoses, la présence d'un « corps réfringent » (Dakin). Enfin, il a été signalé récemment que les produits de sécrétion contenus dans les organes infracérébraux des Péripates et les organes ventraux des Pycnogonides manifestaient aussi une affinité marquée pour l'hématoxyline chromique et la fuchsine paraldéhyde (7).

Sans doute les organes infracérébraux des Péripates sont-ils extérieurs au cerveau mais cette disposition est secondaire. Chez l'embryon, ils sont intracérébraux et rien ne les isole du territoire proprement nerveux (8). Il en est de même chez les Pycnogonides.

Les glandes cérébrales des Solifuges seraient donc des organes segmentaires. D'après leur situation, une paire serait protocérébrale, l'autre trito- ou peut-être deutocérébrale, puisque le deutocérébron et le segment préchélicérien sont bien différenciés chez l'embryon (9). Nous pensons le préciser bientôt par une étude embryologique.

Nous terminerons en signalant d'autres éléments sécréteurs que nous avons décelés dans le système nerveux d'*Othœs saharæ*. D'une part, des cellules gliales réparties dans tout le cortex de la masse sous-œsophagienne, situées parfois assez profondément et qui correspondent, chez les Aranéides, aux cellules de type B de Legendre; dans certaines de ces cellules, les granulations sécrétées prennent l'hématoxyline chromique ou la fuchsine paraldéhyde, dans d'autres, elles prennent la phloxine ou le picro-indigo-carmin. D'autre part, de petits neurones, d'ailleurs rares, répartis isolément dans les masses ganglionnaires de la masse sous-œsophagienne, et dont les granulations prennent l'hématoxyline chromique ou la fuchsine paraldéhyde.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) C. JUNQUA, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 82, 1957, p. 136.

(2) C. JUNQUA, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1958, p. 262.

(3) L. FAGE, *Traité de Zoologie*, 6, 1949, p. 229.

(4) V. B. WIGGLESWORTH, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, 1956, p. 139; *Quart. J. Micr. Sc.*, 97, 1956, p. 89.

(5) F. M. BALFOUR, *Quart. J. Micr. Sc.*, 23, 1883, p. 213.

(6) C. DAWYDOFF, *Traité d'Embryologie comparée des Invertébrés*, 1928, p. 512; J. KENNEL, *Arb. Zool. Inst. Wurzbourg*, 7 et 8, 1885-1888, p. 1; O. DUBOSCQ, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 59, 1920, p. 21; W. J. DAKIN, *Quart. J. Micr. Sc.*, 66, 1922, p. 409; O. PFLUGFELDER, *Zool. Jahrbücher*, 69, 1948, p. 443; T. M. MORGAN, *Stud. Biol. Lab. J. Hopkins Univ.*, 5, 1891, p. 1; V. DOGIEL, *Z. Wiss. Zool.*, 107, 1913, p. 575; R. HEYMONS, *Zoologica*, 33, 1901, p. 1.

(7) S. SANCHEZ, *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 96, 1958, p. 57 et 98, 1959, p. 1.

(8) A. BADONNEL (sous presse).

(9) R. HEYMONS, *Cong. Int. Zool.*, 1904, p. 429.

[*Muséum National d'Histoire naturelle, Zoologie (Arthropodes), 61, rue de Buffon, Paris, 5e.*)]

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Fonction corticotrope et cytologie hypophysaire chez deux Téléostéens :* Mollienesia latipinna *Le Sueur et* Anguilla anguilla *L.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau** et M. **John N. Ball**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le traitement de ces deux Téléostéens par le SU 4885 provoque la réaction hypertrophique d'une catégorie cellulaire située à la limite de la *pars distalis* rostrale et de la neurohypophyse. L'hyperactivité fonctionnelle de ces cellules est probablement liée à l'image histologique de stimulation corticosurrénalienne observée simultanément; l'hypothèse de leur nature corticotrope est formulée.

L'identification des cellules responsables de la sécrétion de l'hormone corticotrope (ACTH) dans l'adénohypophyse des Vertébrés n'a pas encore reçu de solution satisfaisante, mais la description récente d'un type cellulaire coloré par l'érythrosine dans un adénome hypophysaire décelé chez un malade porteur d'un syndrome de Cushing [1] constitue la première étape de la localisation de la synthèse de l'ACTH chez l'Homme. L'étude, en microscopie optique et électronique, de la cellule corticotrope du Rat soumis à diverses agressions étend nos connaissances à un autre Mammifère [2]. Chez les Vertébrés inférieurs, aucune donnée cytologique n'a été publiée jusqu'ici, mais chez le Cyprin, cette production hormonale semble liée à la *pars distalis* [3]. S'il est impossible de réaliser une surrénalectomie chirurgicale chez la plupart des Téléostéens, par suite de la diffusion du tissu corticosurrénalien, nous disposons actuellement de divers inhibiteurs de la synthèse des corticoïdes surrénaliens permettant d'obtenir expérimentalement une réaction compensatrice de l'hypophyse traduite par une hypersécrétion d'ACTH. L'emploi du SU 4885 [4] nous permet d'apporter ici des résultats intéressants concernant le lieu probable de l'élaboration de l'ACTH dans l'hypophyse de *Mollienesia latipinna* et *Anguilla anguilla*.

Treize *Mollienesia latipinna*, de 1 à 2 g, sont maintenus pendant 1 à 5 jours dans une solution de ditartrate de SU 4885 en eau douce (150 à 200 mg/l) ajustée à un pH de 7,6 par addition de 7 ml/l d'une solution 0,2 M de Tris-(2-amino-2-hydroxyméthyl-1.3-propanediol) à 25 $\pm$ 1°C. Sept témoins sont conservés dans la même solution tamponnée, mais exempte de SU 4885, pendant le même intervalle de temps. Les hypophyses, fixées au Helly, sont coupées à une épaisseur de 4 ou 5 $\mu$ et colorées par une technique de Masson et par l'acide périodique-fuchsine de Schiff.

Chez les témoins, ainsi que chez 44 individus appartenant à d'autres groupes expérimentaux et fixés au Helly ou au Bouin-Hollande sublimé, nous avons identifié des cordons cellulaires dans la *pars distalis* rostrale toujours situés en bordure des ramifications de la neurohypophyse, l'axe cellulaire étant orienté perpendiculairement au tissu conjonctif les déli-

mitant. Ces cellules, étroites et serrées les unes contre les autres, ont un cytoplasme peu abondant et chromophobe avec les diverses techniques utilisées ainsi qu'après le Cleveland-Wolfe et le tétrachrome au bleu d'alizarine acide ([5]). Le noyau, généralement fusiforme, contient une chromatine dispersée et un nucléole très petit et indistinct. Cet aspect se retrouve chez tous les animaux non traités et ne présente aucune variation notable.

Ces cellules chromophobes réagissent fortement au traitement par le SU 4885, chez tous les individus examinés, par une hypertrophie cellulaire et nucléaire très marquée, le nucléole devient très volumineux et colorable par l'orange G. Les autres types cellulaires décrits par ailleurs ([6]) ne paraissent pas affectés. Le même protocole expérimental, appliqué à des animaux maintenus en eau de mer à 12 ‰, détermine l'apparition de réactions identiques au niveau de ces cellules chromophobes.

Dix anguilles (mâles argentés pesant de 50 à 70 g) adaptés à $20 \pm 1$°C en eau douce, reçoivent quotidiennement une injection de 10, puis 15 mg de SU 4885; la durée de l'expérience varie de 2 à 10 jours; huit animaux sont injectés avec un volume identique (0,1 ou 0,15 ml) de sérum physiologique. Les hypophyses, prélevées 22 h après la dernière injection, sont fixées au Bouin-Hollande sublimé, coupées à une épaisseur de 4 $\mu$ et colorées par les techniques précédemment utilisées ([7]).

Chez les témoins, nous avons retrouvé dans la région médiane de la *pars distalis* rostrale une catégorie cellulaire temporairement dénommée cellules X et déjà décrite [([8]), ([9])]. Ces cellules sont toujours situées perpendiculairement à la limite des cordons de l'adénohypophyse et de la neurohypophyse où elles constituent un mince revêtement. Elles sont assez petites, compressées, avec un noyau ovalaire, sans nucléole bien visible, sans limites nettes. Elles sont faiblement colorées par l'érythrosine, mais moins intensément que les éléments folliculaires typiquement érythrosinophiles. Leur caractère principal est leur affinité pour le bleu d'alizarine acide qui leur confère une teinte violet pourpre.

Après un traitement par le SU 4885, ces cellules présentent une hypertrophie très nette, le noyau devient rond et le nucléole extrêmement évident. Quelques mitoses sont observées dès la seconde injection. Le cytoplasme se dégranule progressivement et après six injections il est parfois vacuolisé. L'épaisseur du revêtement cellulaire est accrue. Après dix injections, ces cellules sont presque chromophobes. Les autres types cellulaires de la *pars distalis* préalablement décrits [([7]), ([8]), ([9])] ne sont pas sensiblement affectés sauf les cellules érythrosinophiles, toujours actives, qui subissent une dégranulation plus ou moins intense dans deux cas sur dix.

La comparaison des résultats obtenus chez *Mollienesia latipinna* et *Anguilla anguilla* montre une même réponse hypertrophique dans une catégorie cellulaire présentant une localisation et une morphologie similaires dans l'adénohypophyse de ces deux Téléostéens, en dépit d'affinités

tinctoriales très différentes, l'une étant chromophobe, l'autre colorable par l'érythrosine et le bleu d'alizarine. Ces cordons cellulaires ont été également identifiés par Bugnon ([10]) chez divers Téléostéens; cet auteur les décrit comme étant composés de petites cellules indifférenciées plus ou moins amphophiles ou chromophobes chez les Poissons d'eau douce, et colorables en violet foncé par le Cleveland-Wolfe chez des espèces marines. Toutefois, Bugnon n'a pas relié la colorabilité de ces cellules à la salinité du milieu extérieur, facteur qui semble cependant jouer un rôle important chez d'autres espèces [([11]), ([12])]. L'auteur pense que cette zone peut être l'homologue de la *pars tuberalis* des Mammifères, mais sans aucune preuve. Les modifications cytologiques qui viennent d'être décrites après traitement par le SU 4885 ne confirment pas cette hypothèse; au contraire, elles suggèrent fortement l'idée selon laquelle ces cellules X sont impliquées dans la synthèse de l'ACTH.

Quelles peuvent être les preuves indirectes de l'hypersécrétion d'ACTH postulée précédemment? Tout d'abord, la réaction histologique des cellules de l'interrénal qui reflète une forte stimulation tant chez *Mollienesia latipinna* ([12]) que chez *Anguilla anguilla* ([11]). Puis, la dispersion des granules de mélanine dans les mélanophores énervés de *Mollienesia latipinna* traité par le SU 4885, dispersion reproductible par l'administration d'ACTH, ainsi que le noircissement rapide et permanent des Anguilles pendant les dix jours de traitement, noircissement également observé après injection d'ACTH. Enfin, l'étude de la réponse hématologique de *Mollienesia latipinna* soumis à un choc par le froid montre que la leucocytose liée normalement à l'hypersécrétion de corticostéroïdes fait défaut après immersion dans la solution de SU 4885 ([13]).

Rappelons aussi que les cellules colorables par le bleu d'alizarine présentent un aspect hypoactif chez les Anguilles radiothyroïdectomisées ([9]) dont l'image histologique de la corticosurrénale laisse supposer une activité fonctionnelle réduite ([14]).

L'ensemble de ces résultats permet donc d'envisager favorablement l'hypothèse de la nature corticotrope des cellules que nous venons de décrire et dont nous poursuivons l'étude expérimentale.

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) J. Decourt, M. Herlant, J. L. de Gennes et E. Bernard-Weil, *Ann. Endocrinol.*, 1963 (sous presse).
([2]) M. Herlant et J. Klastersky, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2709.
([3]) W. Chavin, *Pigment Cell Biology*, 1959, Academic Press.
([4]) SU 4885 ou métopirone ou méthyl-2 bis-(3-pyridyl)-1.2-propanone-1, fournie par les Établissements Ciba.
([5]) M. Herlant, *Bull. Micr. Appl.*, 10, 1960, p. 37-44.
([6]) M. Olivereau et J. N. Ball, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1963 (sous presse).
([7]) M. Olivereau et M. Herlant, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 706-709.
([8]) M. Olivereau, *Anat. Anzeiger*, 109, 1960-1961, p. 468-478.
([9]) M. Olivereau, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 1963 (sous presse).

(10) C. Bugnon, *Ann. Sc. Univ. Besançon, sér. Méd.*, n° 4, 1960, p. 9-14 et 15-22.
(11) M. Olivereau, Résultats inédits.
(12) J. N. Ball, Résultats inédits.
(13) J. N. Ball et A. M. Slicher, *Nature*, 196, 1962, p. 1331-1332.
(14) M. Olivereau, *J. de Physiol.*, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique, Paris*
et *Department of Zoology, The University, Liverpol.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets positifs sur des homogreffes interraciales bréphoplastiques de thyroïdes, chez la Souris, dus au conditionnement simultané du porte-greffe et du greffon par la colchicine ou la thiocolchicine.* Note de M. **Raoul-Michel May** et Mme **Jacqueline Heurtault-Rossi**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Depuis les recherches de Medawar [1] sur le rejet des homogreffes, l'hypothèse de travail de très nombreux chercheurs est que les réactions d'un individu à celles-ci seraient d'ordre immunologique. Mais, outre le fait qu'on n'a pas démontré la présence d'anticorps spécifiques ni le rôle des cellules circulantes dans le sang, les cultures de greffons croissent parfaitement dans des sérums présumés immuns. Il semble donc bien que des facteurs autres que des anticorps sériques ou cellulaires doivent jouer dans l'intolérance de l'organisme vis-à-vis des homogreffes.

Pour obtenir l'acceptation de celles-ci on a eu recours, en général sans succès durable, à divers artifices, tels que l'irradiation sub-léthale aux rayons X, l'injection d'anti-inflammatoires tels que la cortisone, ou celle d'antimitotiques tels que la colchicine qui détruit les lymphocytes et les plasmocytes [2]. L'idée nous est venue d'utiliser des antimitotiques, non pas pour arrêter les réactions du porte-greffe seul, mais pour rendre « compatibles » les facteurs individuels, quels qu'ils soient, du porte-greffe et du greffon à la fois.

Nous avons d'abord étudié des greffes interraciales par rapport à des greffes intraraciales, sans traitement préalable du porte-greffe ni du greffon. Nous nous sommes adressés à des thyroïdes de souriceaux nouveau-nés (Swiss) comme greffons, et à la chambre antérieure de l'œil de Souris adultes albinos (Swiss) ou noires (C 57 Black) comme lieu porte-greffe. Des transplants intraraciaux, maintenus 18 h à 5° avant leur implantation, prennent dans la proportion de 5 sur 8. Par contre, les transplantations interraciales (15) semblables se dégradent toujours dans un délai maximum de 15 jours. Dans ces cas, un facteur individuel intervient dans la vitesse de dégénérescence; mais celle-ci a lieu toujours en présence de fibroblastes, lymphocytes, plasmocytes, mélanophores (*fig.* 1). Des thyroïdes de nouveau-nés immergées 18 h à 5° dans des solutions d'eau physiologique (0,9 % de ClNa) contenant de la colchicine de concentrations allant de $1.10^{-3}$ à $8.10^{-5}$ mg pour 10 ml, ou de thiocolchicine de mêmes concentrations, se maintiennent parfaitement et ont le même aspect que lorsqu'elles sont conservées de façon semblable dans du ClNa à 0,9 %; il n'y a notamment pas de stathmocinèses typiques.

L'action de la colchicine est mortelle chez la Souris adulte dans des injections répétées. Lorsqu'on fait une seule injection de colchicine

(concentration $25.10^{-4}$ pour 1 g de Souris) 4 jours avant l'implantation d'un greffon non traité, celui-ci prend, mais dégénère à partir de 25 jours après son implantation.

Mais lorsqu'on prépare, la veille de l'opération, et le porte-greffe et le greffon, le premier par une injection intrapéritonéale de colchicine (concentration $25.10^{-4}$ mg/g), le deuxième par une immersion, pendant 18 h à 5°, dans une solution physiologique de colchicine allant de $1.10^{-3}$ à $4.10^{-5}$ mg pour 10 ml, les résultats sont positifs dans un certain nombre de cas : 6 sur 24, c'est-à-dire 25 %, se conservent sans dégradation notable 30 jours

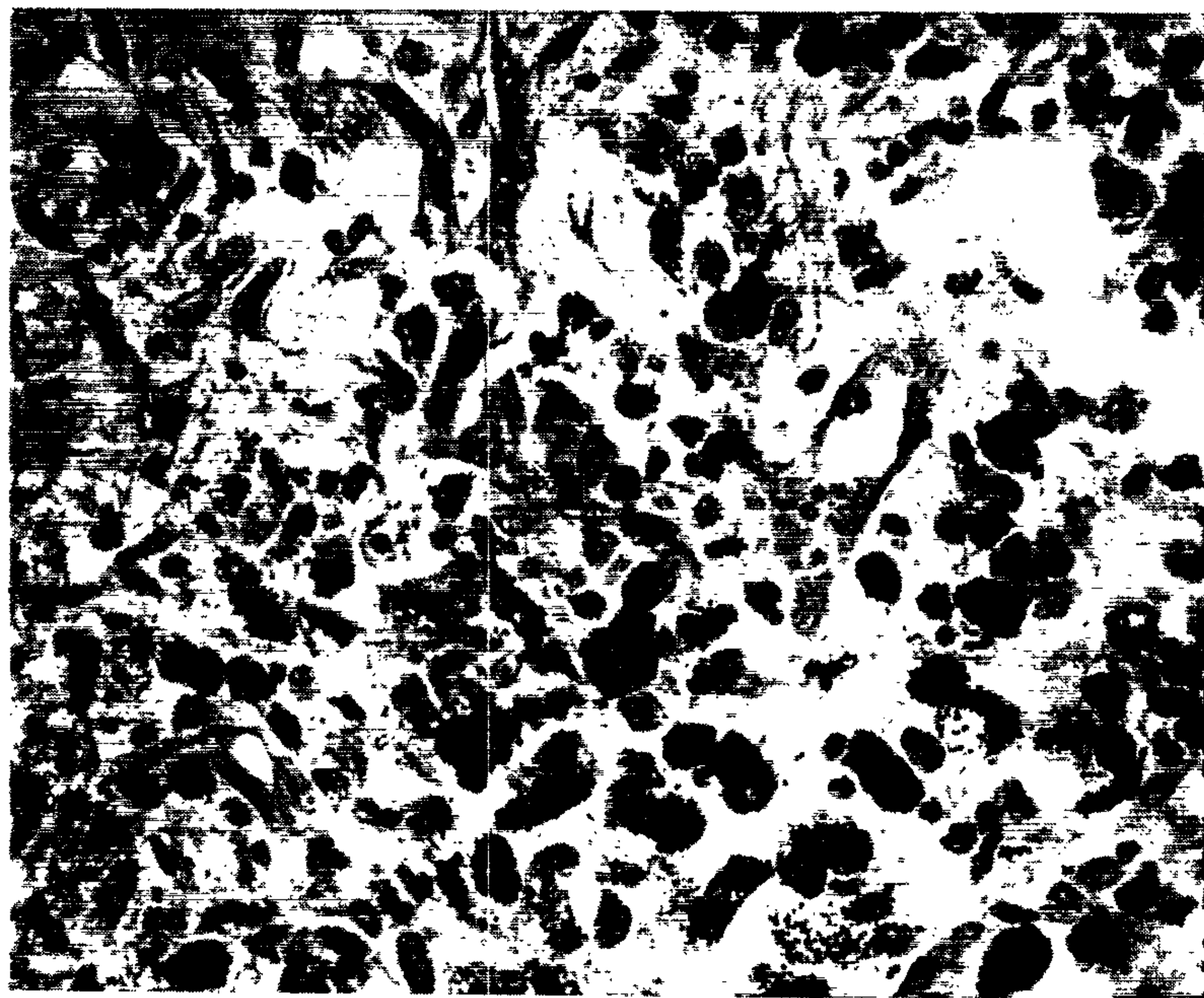


Fig. 1. — Homogreffe bréphoplastique endoculaire de thyroïde Swiss chez C 57 Black prélevée 21 jours après la transplantation. Disparition complète des follicules thyroïdiens, invasion de cellules migratrices, de fibroblastes et de mélanophores.

après la transplantation, donc en pratique de façon durable. On peut avoir des follicules bien développés, fonctionnels d'après les critères histologiques (*fig.* 2 et 3).

Les résultats sont encore positifs, mais dans un plus faible pourcentage de cas, lorsqu'on s'adresse à la thiocolchicine : 6 sur 47 cas (12,7 %) pour une injection de $6.10^{-4}$ mg par gramme de Souris et une immersion de $1.10^{-3}$ à $2.10^{-5}$ pour 10 ml, 3 sur 16 (18,7 %) pour une injection de $12.10^{-4}$ mg/g et une immersion de $1.10^{-4}$ à $4.10^{-5}$ pour 10 ml, enfin 1 sur 38 (2,6 %) pour une injection de $25.10^{-4}$ mg/g et une immersion de $1.10^{-3}$ à $4.10^{-5}$ pour 10 ml.

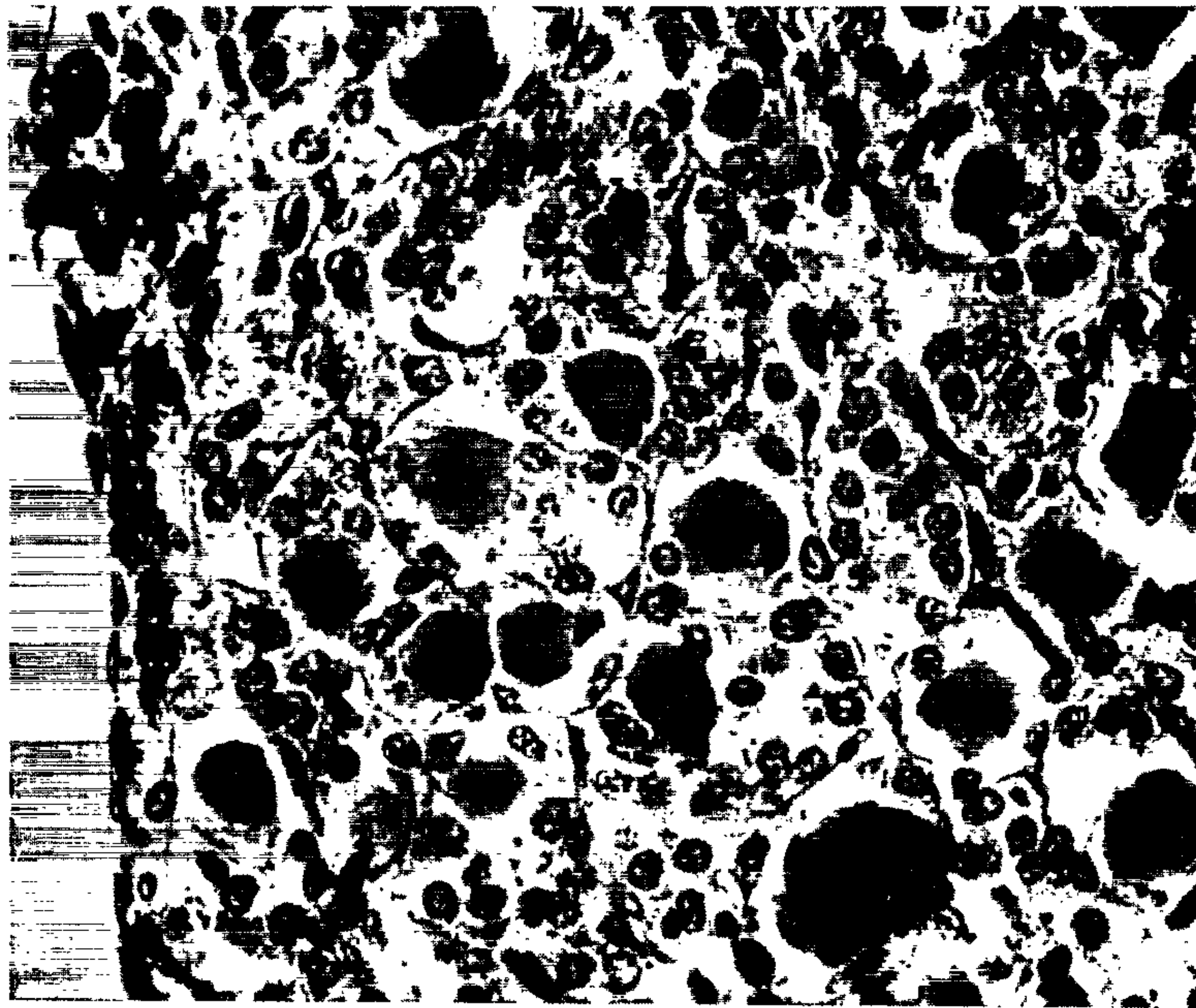


Fig. 2. — Homogreffe bréphoplastique endoculaire de thyroïde Swiss chez C 57 Black; le porte-greffe avait été préparé, la veille de l'opération, par une injection de colchicine de $25.10^{-4}$ mg par gramme de Souris; le greffon avait été conservé 18 h à 5° dans une solution de colchicine de $1.10^{-4}$ mg pour 10 ml de ClNa à 0,9 %. Prélèvement 30 jours après l'opération de greffe. Le greffon est en parfait état, sans invasion de cellules migratrices.

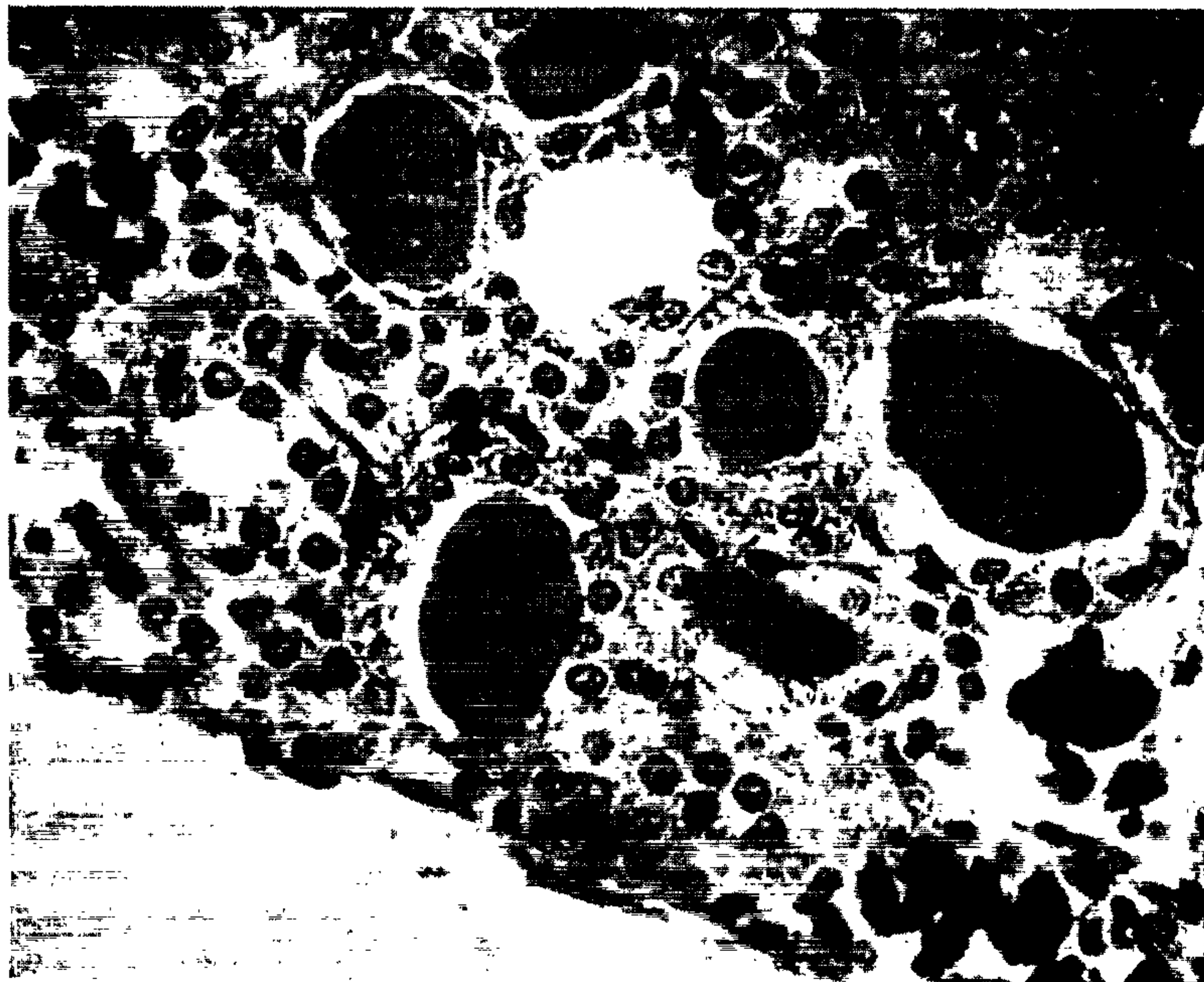


Fig. 3. — Autre cas fait et prélevé dans les mêmes conditions que celui de la figure 2. Parfait état du greffon.

Le résultat de 234 transplantations, réparties sur 32 séries, est donc très encourageant. Dans un pourcentage important de cas l'injection préalable du porte-greffe avec un antimitotique, qui est celui dans lequel a été immergé le greffon, permet à celui-ci de perdurer. Il s'agit de greffes bréphoplastiques dans un lieu très favorable. Mais il n'en reste pas moins que tous les témoins non traités ont vu le greffon se dégrader. C'est donc là une technique qui permet des espoirs dans le domaine des homogreffes. Elle autorise également de penser que les antimitotiques, agissant sur le porte-greffe et le greffon simultanément, ou bien rendent « compatibles » des éléments cellulaires disparates de races différentes, ou bien inhibent l'action des antigènes, des anticorps, ou des deux.

*Conclusions.* — Des greffons intraoculaires de thyroïdes de souriceaux nouveau-nés albinos (Swiss), conditionnés par une immersion dans une solution de colchicine, ou de thiocolchicine, pendant 18 h à 5°, se développent et perdurent (30 jours) dans un fort pourcentage de cas lorsqu'ils sont placés dans la chambre antérieure de l'œil de Souris adultes de race noire (C 57 Black) ayant subi une injection intrapéritonéale du même alcaloïde. Des greffons témoins non traités et implantés de la même façon se dégradent toujours.

(1) P. B. MEDAWAR, *J. Anat.*, 78, 1944, p. 176-199; 79, 1945, p. 157-176.
(2) A. FAGRÆUS et H. GORMSEN, *Acta. Pathol. et Microbiol. Scandin.*, 33, 1953, p. 421-432.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques de la sérine sur la croissance de* Salmonella enteritidis typhimurium *et de* Proteus vulgaris X 19 (1). Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'antipode non naturel, D (+)-sérine n'a pu en aucun cas être utilisé comme source d'azote par les organismes envisagés; par contre, il s'est montré inhibiteur ou favorisant suivant les concentrations, quand il était ajouté à des milieux synthétiques contenant $(NH_4)_2 SO_4$, comme source d'azote. L'antipode naturel, L(—)-sérine a pu être utilisé très faiblement comme source d'azote à certaines proportions et aussi devenir inhibiteur mais à des concentrations plus fortes que son isomère et avec une action moins importante que pour ce dernier.

1. Nous avons cherché si les antipodes optiques de la sérine pouvaient remplacer le sulfate d'ammonium que nous utilisons en général, comme source d'azote dans notre milieu synthétique habituel (2).

A. *Avec la* L (—)-*sérine*. — Pour des concentrations de 1,20 et 2,40 °/₀₀ nous avons obtenu une très légère croissance. Pour 3,60 et 4,00 °/₀₀ aucun développement n'était possible. Ceci s'applique à la souche *Salmonella enteritidis typhimurium*.

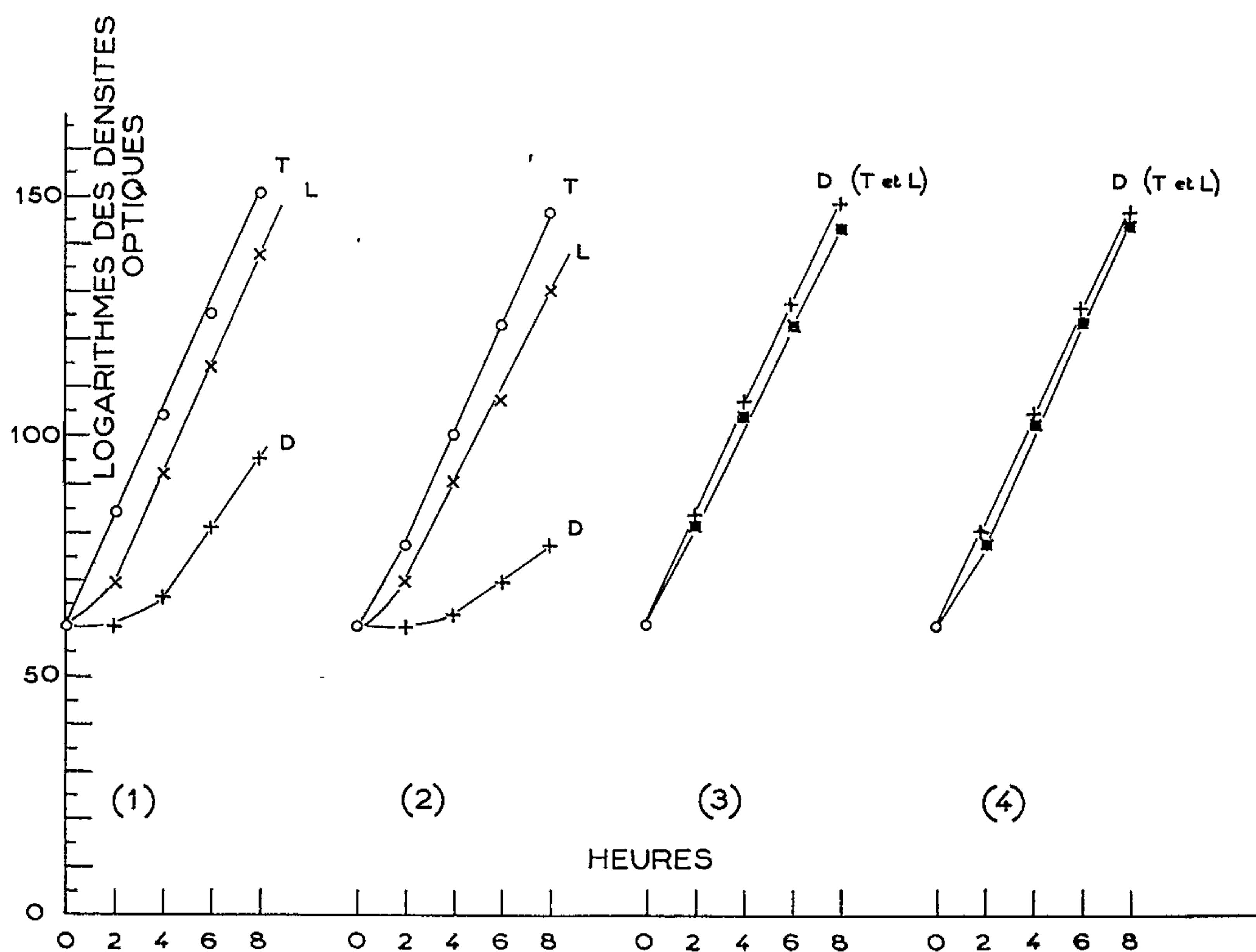



Fig. 1 à 4.

*Salmonella enteritidis typhimurium*. T, témoin; L, L (—)-sérine, D, D (+)-sérine.
(1) 1er passage; (2) 4e passage, sérine à 2 °/₀₀;
(3) 1er passage; (4) 8e passage, sérine à $5.10^{-3}$ °/₀₀.

Pour ce qui concerne *Proteus vulgaris* X 19 nous n'avons jamais pu obtenir de croissance avec cet aminoacide aux concentrations sus-visées.

B. *Avec la* D (+)-*sérine.* — Cet isomère non naturel n'a jamais pu convenir comme source d'azote.

2. Nous avons ensuite expérimenté avec les deux souches en question en présence de nos deux isomères, cette fois en les introduisant séparément et en diverses proportions dans notre milieu précité ([2]) [contenant en particulier D (+)-glucose comme source de carbone et sulfate d'ammonium comme source d'azote] et de témoins sans sérine. Les variations de croissance étant, comme d'habitude, observées au moyen de l'appareil de Coleman.

*a.* Pour les concentrations : 2,00 ‰ (*fig.*), 1,75, 1,50, 1,25 et 1,00 ‰ de chacun des antipodes de la sérine, nous avons constaté un très net ralentissement de croissance et aucune accoutumance ne s'est manifestée après plusieurs passages dans les milieux en question. L'activité (inhibitrice) de la D (+)-sérine a toujours été supérieure à celle de son antipode.

*b.* Pour les concentrations : $5.10^{-1}$ et $5,10^{-2}$ ‰, si la D (+)-sérine est toujours empêchante, son antipode n'a plus aucune action.

*c.* Pour la concentration $10^{-2}$ ‰ aucune action des deux antipodes.

*d.* Pour la concentration $5.10^{-3}$ ‰ aucune action de la L (—)-sérine mais renversement de l'effet pour l'autre antipode qui provoque alors une croissance légèrement supérieure à celle présentée par le témoin (*fig.*).

([1]) Souches de la collection de l'Institut Pasteur de Paris.

([2]) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

(*École des Hautes Études, Laboratoire de Biochimie des Isomères, Collège de France, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Protection immunologique contre la contamination des vaccins antipoliomyélitiques par des virus oncogènes.* Note (*) de M. **Georges Barski**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des preuves expérimentales sont apportées prouvant la possibilité d'une séro-neutralisation sélective d'un virus oncogène contaminant une suspension de virus de poliomyélite. Cette neutralisation est stable et résistante aux digestions trypsique et pepsique dans les conditions physiologiques.

Il a été établi qu'un virus cancérogène, le SV 40 [(1), (2)] contaminait fréquemment, sans se manifester, les cultures cellulaires de rein des singes asiatiques destinées à la préparation des vaccins et notamment les vaccins antipoliomyélitiques. Ce virus s'est révélé particulièrement résistant aux divers facteurs chimiques et physiques et il a été isolé à plusieurs reprises à partir des lots des vaccins, même formolés. On l'a isolé également chez de nombreux individus vaccinés avec des vaccins ainsi inactivés.

En plus de son pouvoir cancérogène chez les hamsters nouveau-nés, Koprowski et coll. (3) ont observé dans les cultures des cellules humaines, infectées avec ce virus, des transformations morphologiques évocatrices de malignité cellulaire.

Les mesures qu'on a préconisées, suite à ces constatations : utilisation des cultures de singes africains exempts de SV 40 ou emploi des procédés sélectifs de fractionnement et d'inactivation (4) de ce virus, ne semblent pas être suffisantes. En effet, l'histoire même de la découverte du SV 40 prouve qu'un virus oncogène peut se propager dans les cellules *in vitro* comme infection inapparente et il est impossible d'exclure, *a priori*, dans les cultures courantes d'origine animale ou humaine, la présence latente des facteurs oncogènes de nature virale, autres que le SV 40.

Nous avons recherché à ce problème une solution plus générale. Elle consiste à préparer vis-à-vis des cultures cellulaires vierges, destinées à la propagation du virus vaccinant, un antisérum spécifique et à adjoindre ce sérum à la préparation définitive du vaccin.

L'antisérum préparé contre l'ensemble d'antigènes de la culture cellulaire, avant infection avec le virus vaccinant contiendra, en dehors d'anticorps contre les constituants normaux des cellules et du milieu, des anticorps contre tout facteur viral éventuellement présent dans ces cultures, même si sa présence n'est pas autrement reconnaissable. Ce facteur devrait être neutralisé par la suite dans le mélange définitif vaccin + sérum, sans que le virus vaccinant en soit affecté.

Pour explorer la valeur pratique de cette solution, trois points devaient être expérimentalement vérifiés. Il fallait démontrer que :

1° l'antisérum contre la culture cellulaire vierge, éventuellement contaminée par un virus « intrus », n'affectera pas le titre du virus vaccinant, préparé plus tard sur cette même culture;

2° cet antisérum neutralisera dans un mélange des virus, sélectivement, le virus contaminant;

3° un virus cancérogène, une fois neutralisé par des anticorps spécifiques, ne sera pas à nouveau libéré sous sa forme infectieuse dans l'organisme de l'individu vacciné et tout spécialement lorsque le vaccin sera appliqué par voie orale et exposé à l'action d'enzymes protéolytiques du tube digestif.

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé les trois souches de virus de poliomyélite : Mahoney (type 1), Linden (type 2), Saukett (type 3), et comme modèle de virus oncogène, la souche SE de polyome.

Les cultures cellulaires étaient celles de la souche humaine TG ([5]). Des lapins ont été hyper-immunisés par inoculations intramusculaires répétées de suspensions de cellules TG congelées avec leur milieu.

*Résultats.* — 1° Des suspensions des virus de poliomyélite obtenues en culture de la souche cellulaire TG ont été incubées pendant 1 h à 37°C avec le sérum de lapin hyper-immunisé contre ces mêmes cultures non infectées. Dans une autre expérience, l'incubation à 37°C était suivie d'une conservation du mélange virus + immunsérum pendant 14 jours à la température de + 2°C. L'antisérum utilisé montrait un pouvoir cytotoxique prononcé contre les cultures des cellules TG. Le tableau représente les résultats de dosage des virus après incubation :

| Virus. | Incubation avec | Température et temps d'incubation. | Titre en DI 50. |
|---|---|---|---|
| Polio type I | S. L. N. | 1 h à 37°C | $10^{5,8}$ |
| | S. L. N. | 1 h à 37°C + 14 jours à + 2°C | $10^{5,5}$ |
| | S. L. A. C. | 1 h à 37°C | $10^{5,5}$ |
| | S. L. A. C. | 1 h à 37°C + 14 jours à + 2°C | $10^{5,5}$ |
| Polio type II | S. L. N. | 1 h à 37°C | $10^{4,5}$ |
| | S. L. A. C. | 1 h à 37°C | $10^{4,5}$ |
| Polio type III | S. L. N. | 1 h à 37°C | $10^{4,5}$ |
| | S. L. A. C. | 1 h à 37°C | $10^{4,5}$ |
| | S. L. A. C. | 1 h à 37°C + 14 jours à + 2°C | $10^{4,2}$ |

S. L. N. Sérum de lapin normal.
S. L. A. C. Sérum de lapin hyper-immunisé contre les cellules TG et le milieu de culture.

Comme on voit, l'antisérum préparé contre les éléments de la culture cellulaire vierge, ayant un net pouvoir anticellulaire, n'affecte en rien le titre de virus de poliomyélite préparé sur ces cultures.

2° Nous avons préparé un mélange dans lequel $10^5$ DI 50 par millilitre de virus de poliomyélite (type 1) étaient additionnés de $10^{4,5}$ DI par millilitre de virus de polyome. Ce mélange a été incubé à volume égal avec un sérum de lapin antipolyome titrant 1 : 1280 contre 8 unités hémaglutinantes de virus. Lorsque, après incubation de 1 h à 37°C et aussi après une conservation supplémentaire de 11 jours à + 4°C, le mélange viral a été testé en cultures de cellules humaines et en cultures de cellules embryon-

naires de souris, le titre de virus de poliomyélite s'est révélé pratiquement inchangé tandis que le virus de polyome infectant n'était plus décelable.

3° Enfin, dans une troisième série d'expériences, une suspension de virus de polyome contenant $5.10^4$ DI 50 par millilitre, titrant 1 : 5000 contre 8 unités hémaglutinantes, a été d'abord neutralisée par incubation pendant 1 h à 37°C avec un sérum antipolyome, puis, le mélange virus-antisérum a été soumis pendant 1 h à 37°C soit à l'action de deux différents échantillons de suc gastrique humain normal (acidité H Cl 4,8 et 5,1 respectivement), soit pendant le même temps à l'action de trypsine (1 : 250) à 0,25 % dans une solution tamponnée à pH 7,5.

La recherche de virus de polyome actif dans tous ces mélanges est restée négative.

*Discussion.* — L'élimination par séro-neutralisation des contaminations virales, notamment par virus oncogènes, dans les cultures cellulaires destinées à la préparation des vaccins viraux, apparaît, d'après ces données expérimentales, comme possible à envisager. Il ressort en particulier de ces données que cette élimination est sélective et que le titre de virus vaccinant n'est pas affecté, même à la longue, par la présence d'anticorps dirigés contre tous les constituants cellulaires et acellulaires du milieu de culture sur laquelle ce virus a été préparé.

Il est évident que l'efficacité de neutralisation dépendra du rapport entre le titre du virus contaminant et la teneur du sérum en anticorps spécifiques, les deux étant inconnus par définition. Cependant, l'expérience générale d'immunisation d'animaux d'expérience avec des virus infectants montre qu'elle est efficace et rapide, ces virus agissant comme de très bons antigènes.

Une autre objection possible concerne la stabilité de la liaison virus-anticorps ([6]), surtout dans le cas où elle est soumise à l'action d'enzymes protéolytiques. Nos essais sont concluants dans le sens de la résistance de cette liaison aux digestions pepsiques et trypsiques, au moins en ce qui concerne le virus de polyome que nous avons choisi comme modèle, et les conditions de ces digestions restant dans les limites physiologiques.

(*) Séance du 17 avril 1963.

([1]) B. Sweet et M. Hillman, *Proc. Soc. Exp. B. a. M.*, 105, 1960, p. 420.
([2]) B. Eddy, G. Borman, G. Grubbs et R. Young, *Virology*, 17, 1962, p. 65-75.
([3]) H. Koprowski, J. Ponten, F. Jensen, R. Raudin, P. Moorhead et E. Saksela, *J. of Cellular and Comparative Physiology*, 59, 1962, p. 281-292.
([4]) C. Wallis et J. Melnick, *Texas Rept. Biol. Med.*, 20, 1962, p. 465-475.
([5]) G. Barski, F. Cornefert et J. Biedler, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1961, p. 324-336.
([6]) B. Mandel, *Virology*, 6, 1958, p. 424-447.

[*Institut Gustave Roussy, Villejuif (Seine).*]

## *ERRATUMS.*

(*Comptes rendus* du 25 mars 1963.)

Note présentée le 18 mars 1963, de M. *Yves-Jean Beauvieux*, Données expérimentales sur l'un des aspects de la physiologie du thymus. Le thymocyte. Existence d'une thymocytose : signification fonctionnelle :

Page 2917, remplacer les 9 dernières lignes de bibliographie et de références par :

(2) V. DIOMÈDE-FRESA, D. FUMAROLA et P. DE RINALDIS, *Accad. pugliese Sci., Atti Relaz.*, Parte 2, 17, 1959, p. 561.

(3) K. E. FICHTELIUS, G. LAURELL et L. PHILIPSON, *Acta pathol. microbiol. Scand.*, 51, 1961, p. 81.

(4) B. D. JANKOVIČ, B. H. WAKSMAN et B. G. ARNASON, *J. Exp. Med.*, 16, 1962, p. 159.

(5) J. F. A. P. MILLER, *Lancet*, 2, 1961, p. 748.

(6) L. TÖRÖ, *Bull. Assoc. Anatomistes*, n° 92, 1957, p. 1312.

*(Clinique Médicale infantile, Hôpital des Enfants, Bordeaux.)*

(*Comptes rendus* du 1er avril 1963.)

Note présentée le 11 mars 1963, de MM. *Jean Brugidou* et *Henri Christol*, Réaction diénique des bases de Mannich du phénol et synthèse de chromannes 2-substitués :

Page 3152, remplacer les 10 lignes de bibliographie et de références par :

(*) Séance du 11 mars 1963.

(1) M. MOUSSERON, R. JACQUIER et H. CHRISTOL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1805 et *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 346.

(2) C. MANNICH, *Ber.*, 74, 1941, p. 557.

(3) *J. Prakt. Chem.*, 158, 1941, p. 275 et *Ber.*, 74, 1941, p. 898.

(4) G. CHATELUS, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 543.

(5) Les spectres ultraviolets ont été obtenus sur spectrophotomètre « Beckmann DK 2 » et les spectres infrarouges sur un « Perkin-Elmer modèle 221 » (optique Cl Na). Les spectres R. M. N. ont été pris en solution dans $CCl_4$ sur un varian A 60 [référence interne $(CH_3)_4$ Si] au Centre d'Études nucléaires de Grenoble par D. Gagnaire.

*(E.N.S.C.M., 8, rue de l'École Normale, Montpellier.)*

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1963.
(*Suite.*)

*Où en est l'Institut des Parcs nationaux du Congo et du Rwanda*, par Henri De Saeger. Extrait de *Parcs nationaux*, vol. XVII, fasc. 4, 1962. Gembloux, Éditions J. Duculot; 1 fasc. 25,5 cm.

Communauté européenne de l'énergie atomique. Euratom. *Déclaration de* M. Emmanuel Sassen *au nom de la Commission d'Euratom au sujet des négociations avec le Royaume-Uni faite au parlement européen*, Strasbourg, 5 février 1963; 1 fasc. 21 cm.

*Sur une méthode interféro-photoélectrique pour la mesure des tensions en élasticité plane et sur ses possibilités d'application à la détermination des efforts au voisinage de la surface d'un corps solide et à la mesure des tensions thermiques*, par Henry Favre et Walter Schumann. Lausanne, Société du *Bulletin technique de la Suisse romande*, 1962; 1 fasc. 29,5 cm.

*Étude théorique de l'influence d'une discontinuité de la section droite d'une barre conique sur la propagation des vibrations élastiques longitudinales*, par Henry Favre. Lausanne, Société du *Bulletin technique de la Suisse romande*, 1962; 1 fasc. 29,5 cm.

Office de la Recherche scientifique et technique Outre-Mer. Institut de Recherches scientifiques au Congo. *Publications et Rapports* du Service botanique, de 1946 à 1962, liste dressée par B. Descoings, édition 1$^{er}$ mars 1962; 1 fasc. 27 cm.

*Nouveau traité de Chimie minérale*, sous la direction de Paul Pascal. Tome VIII, fasc. 3. *Germanium, étain, plomb*, par Pierre Bévillard, René Faivre, A. Godfrin, Bernard Lemanceau, Paul Pascal, Arakel Tchakirian, Raymond Weiss. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 26 cm.

*Contribution à la connaissance des grandes disjonctions du houiller belge* (*Tectonique cisaillante ou tectonique d'entraînement?*). *La faille du carabinier au charbonnage de Boubier à Châtelet* (*Enseignements dans le domaine de la tectonique générale*), par Bernard Max Aderca. Bruxelles, Centre national de Géologie houillère, n° 8, 1962; 1 fasc. 29,5 cm (présenté par M. Paul Fourmarier).

Acta universitatis upsaliensis. 20. *The morphological and chemical basis of the initiation of calcification in the regenerating shell of* Helix pomatia (*L.*), by Anna Abolinškrogis. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1963; 1 fasc. 24 cm.

*A pharmacological approach to the Brain from its Inner and Outer surface. Evarts Graham memorial lectures*, 1961, by W. Feldberg. London, Edward Arnold publishers, 1963; 1 vol. 22 cm.

(*A suivre.*)

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 29 AVRIL 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

---

## PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Louis de Broglie** signale la présence de M. **Youri Viktorovitch Novojilov**, Vice-recteur et professeur de la Faculté des sciences de l'Université de Leningrad, et M. **Jean Leray**, celle de M. **Alexandre Weinstein**, Professeur de Mécanique à l'Université du Maryland, à College Park. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

## CORRESPONDANCE.

MM. **Jean Goguel**, **Jean Jung** et **Jean Orcel** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Charles Jacob*.

## OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le tome 254 (janvier-juin 1962) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Maurice Roy** : *International Union of theoretical and applied mechanics. Dynamique des satellites. Symposium. Paris,* 28-30 *mai* 1962, dont il a écrit la *Préface*;

— *Space research III. Proceedings of the third international Space science Symposium.* Washington, D. C., May, 2-8, 1962. Organized by the Committee on Space Research (C. O. S. P. A. R.) and the U. S. National Academy of sciences, edited by Wolfgang Priester, symposium auquel M. **André Danjon** a participé, écrivant un rapport intitulé : *La rotation de la Terre et l'activité solaire.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Georges Champetier** : *Monographies de chimie minérale*, publiées sous la direction de M. André Chrétien : 1° *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, par Gaston Charlot et Bernard Trémillon; 2° *Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes*, par Robert Berthon; 3° *Polyanions et polycations*, par Pierre Souchay.

— par M. **Henri Humbert** : Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 110e famille. *Dichapétalacées*, par Bernard Descoings.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées ou multicopiées de la Correspondance :

1° Henri et Jean Dessens. *Cumulus artificiel sur le Sahara*, in *Journal de recherches atmosphériques*.

2° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport n° 2211 : *Chaîne de puissance « Azote 16 » sur le circuit de réfrigération de Mélusine*, par Raphaël Tiberghien (thèse, Grenoble).

3° Projet du fonds spécial des Nations Unies relatif au Criquet pélerin. Rapport sur l'avancement des travaux. *Prospection écologique. Études en Afrique occidentale. Observations sur les sols et la végétation en Mauritanie du Sud-Est et sur la bordure adjacente du Mali* (1959 *et* 1961), par P. Audry et Ch. Rossetti.

4° Annales d'histochimie. *Comptes rendus du premier Congrès international : Histochimie physique.*

5° *Joseph-Louis Lagrange. Zum 150. Todestag des Gelehrten*, von Dieter Herrmann.

6° *The advanced gas cooled reactor.*

7° United Kingdom atomic energy authority. *Industrial processing with gamma radiation.*

8° Université Ivan Franko, de Lvov. E. M. Laz'ko. *Osnovy regional'noï geologii S. S. S. R.* Tom I. *Evropeïskaja tchast' i Kavkaz* (*Bases de géologie régionale de l'U. R. S. S.*).

9° Université de Moscou. Evdokija Vasil'evna Arinouchkina. *Roukovodstvo po khimitcheskomou analizou potchv* (*Manuel sur l'analyse chimique des sols*).

10° id. Vasiliï Dmitrievitch Bykob. *Stok rek Ourala* (*Écoulement des fleuves de l'Oural*) et *Annexe*.

11° id. Zinaida Ernestovna Bekker. *Fiziologija gribov i ikh praktitcheskoe ispol'zovanie* (*Physiologie des champignons et leur utilisation pratique*).

12° id. ALEKSANDR ROMANOVITCH LOURIJA. *Vyschie korkovye founktsii tchelovekа i ikh narouchenija pri lokal'nykh porajenijakh mozga* (*Higher cortical functions in man and their disturbances in local brain lesions*).

13° id. ALEKSANDR ATANAS'EVITCH BABOUCHKIN, PAVEL ALEKSEEVITCH BAJOULIN, FEDOR ANDREEVITCH KOROLEV, LÉONID VADIMOVITCH LEVCHIN, VLADIMIR KONSTANTINOVITCH PROKOF'EV, ARKADII ROMANOVITCH STRIGANOV. *Metody spekral'nogo analiza* (*Méthode d'analyse spectrale*).

14° id. B. P. ALISOV, B. V. POLTARAUS. *Klimatologija* (*Climatologie*) et *annexe*.

15° id. MARIJA ALEKSANDROVNA VEVIOROVSKAJA, IRINA PAVLOVNA KRAVTCHENKO, STANISLAS ALEKSEEVITCH ROUMJANTSEV. *Metod gidravlitcheskikh analogiĭ V. S. Louk'janova i metod elektrogidrodinamitcheskikh analogiĭ N. N. Pavlovskogo* (*Méthode des analogies hydrauliques de V. S. Lukianov et méthode des analogies électrohydrodynamiques de N. N. Pavlov*), et *Annexe VI*.

16° id. VLADIMIR VASIL'EVITCH DROUCHTCHITS, OL'GA PAVLOVNA OBROUTCHEVA. *Paleontologija*.

17° id. *Geologitcheskoe stroenie i injenerno-geologitcheskaja kharakteristika doliny verkhnego Amoura* (*Structure géologique et caractéristique de géologie appliquée de la vallée supérieure de l'Amour*). Pod redaktsieĭ G. P. LEONOVA i E. M. SERGEEVA.

18° id. Iustitut panunioniste de recherches scientifiques ciné-photographiques. K. V. TCHIBISOV, *Osnovnye problemy Khimii fotografitcheskikh emoul'tsiĭ* (*Problèmes de base de la chimie des émulsions photographiques*).

19° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section Sibérienne. Filiale d'Extrême-Orient. V. L. KOMAROV, *Fiziologija drevesnykh porod iouga Dal'nego Vostoka* (*Physiologie des formations ligneuses dans le Sud de l'Extrême-Orient*).

20° id. Institut du bois et des arbres. *Lesnye pojary i bor'ba s nimi* (*Incendies des forêts et lutte contre eux*).

21° National aeronautics and space administration. *Scientific and technical aerospace reports*. Volume I, n$^{os}$ 1 à 7.

22° *Bulletin of the Institute of zoology, Academia Sinica*. Vol. I, n° 1 (Formose).

## ÉLECTIONS, COMMISSIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **JEAN LAGRULA** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Henri Baulig*, décédé.

Par la majorité des suffrages, MM. **Paul Montel**, **René Garnier**, **Francis Perrin**, pour la Division des sciences mathématiques et physiques, **Marcel Delépine**, **Jacques Duclaux**, **Robert Debré**, pour la Division des sciences chimiques et naturelles, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de savants susceptibles d'être élus Associés étrangers pour chacune des places vacantes par la mort de MM. *Francesco Severi* et *Charles de La Vallée Poussin*.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 m.

L. B.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BACTÉRIOLOGIE. — *Transformation des stéroïdes par certaines souches de* Catenabacterium catenaforme. Note (*) de MM. **André-Romain Prévot, Maurice-Marie Janot** et **Nguyen-Dang Tam**, [1].

Trois souches sur seize de *Catenabacterium catenaforme* réduisent la cortisone en dérivé saturé.

Le genre *Catenabacterium* Prévot, 1938 a été défini pour grouper les espèces anaérobies strictes se présentant en bâtonnets droits ou infléchis, réunis en longues chaînes ou en filaments; ces bâtonnets sont asporulés, immobiles, aciliés, non encapsulés, non ramifiés et Gram-positifs. Il comprend une dizaine d'espèces phénotypiques, dont la plus fréquente est *Catenabacterium catenaforme* (Eggerth) Prévot, 1938. Cette dernière a été isolée 27 fois à l'Institut Pasteur depuis 1951 dans les infections les plus diverses : phlegmons post-appendiculaires, pleurésies purulentes et abcès du poumon; infections dentaires; adénites suppurées; péritonites; abcès du cerveau; septicémies. C'est un hôte des cavités naturelles de l'homme et des animaux, qui à la faveur d'un affaiblissement des défenses normales peut envahir le sang et les tissus et provoquer les métastases purulentes les plus diverses mais surtout viscérales. Les plus fréquentes parmi celles-ci sont les pleurésies purulentes (14 cas).

Malgré cette riche collection de souches répondant au phénotype décrit par Eggerth en 1935 [2] et rattaché au genre *Catenabacterium* en 1938 [3], nous n'avions pas encore eu l'occasion jusqu'à ces derniers temps d'essayer d'en rechercher un caractère génotypique pouvant orienter la taxinomie de ce groupe dans la voie de la systématique génétique.

Cette occasion nous a été offerte par l'étude de la souche 2515 isolée par Raibaud de l'intestin du Porc et la découverte en 1962 [4] de son action sur deux corticostéroïdes fondamentaux.

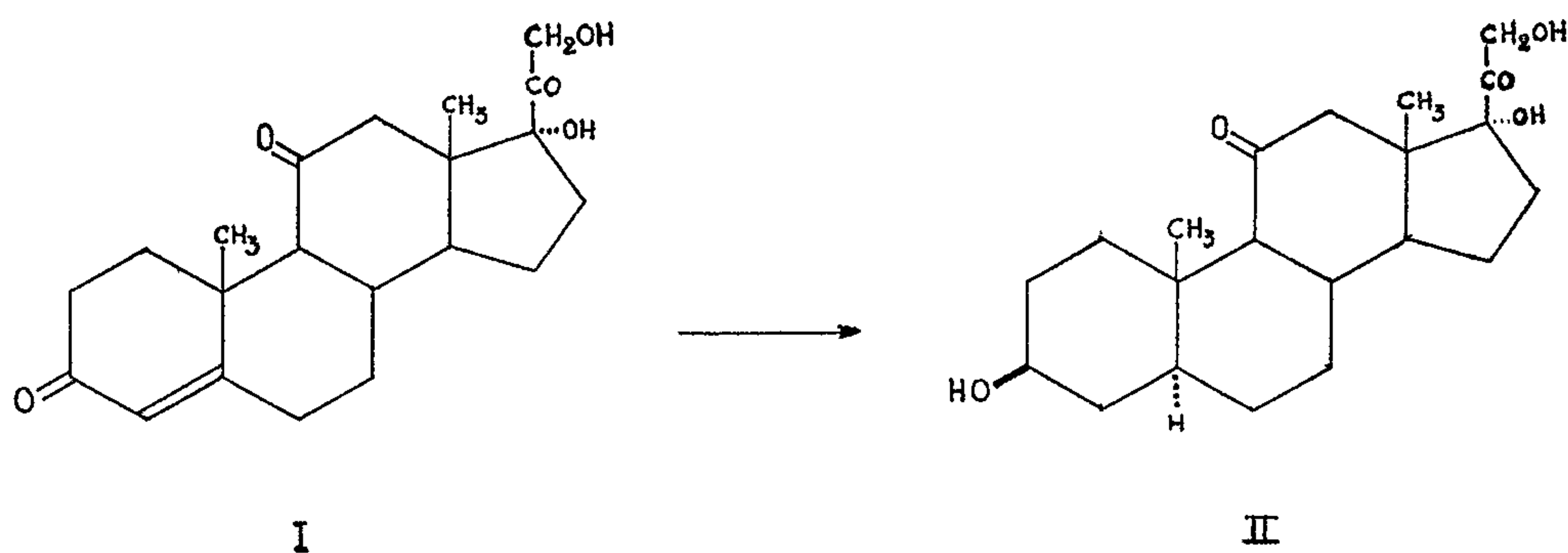
Cette souche transforme, en effet, totalement le cortisol et la cortisone en leur dérivé saturé, 3 β-hydroxy-5 α-prégnane, par réduction totale du groupement $\Delta^4$, 3-céto.

Cette constatation faite dans le cadre de recherches générales sur la transformation bactérienne des stéroïdes, posait un problème bactériologique, pouvant avoir une conséquence taxinomique très importante : si toutes les souches considérées comme *C. catenaforme* du fait de leurs caractères phénotypiques possédaient cette même propriété, il était

permis de faire de celle-ci un caractère génotypique d'espèce de très haute valeur, étant admis l'axiome classique : une enzyme, un gène. Aussi, avons-nous recherché cette transformation chez 16 des souches de *C. catenaforme* de notre collection.

*Technique.* — Les souches lyophilisées sont ensemencées sur bouillon V. F. glucosé anaérobie et transférées en phase exponentielle dans des fioles de Jaubert et Gory contenant 100 ml du même milieu additionné de 1 ml d'une solution de cortisone dans le diméthylformamide à raison de 30 mg/ml, stérilisée par filtration sur plaque de Seitz. On met les fioles à 37° pendant 8 jours. Après ce délai, l'extraction est faite par le chlorure de méthylène et l'extrait sec est redissous dans 3 ml du mélange chloroforme : méthanol (1 : 1). Cette solution extractive est chromatographiée : 1° sur papier (*voir* Tam, 1962); 2° sur plaques minces au gel de silice G (Merck); le développement se fait avec les mélanges benzène-acétone (1 : 1) et chloroforme-acétone (7 : 3). On révèle ensuite au bleu de tétrazolium.

*Résultats.* — La souche 1141 (isolée d'une pleurésie purulente) transforme totalement la cortisone (I) en dérivé 3 β-hydroxy du 5 α-prégnane (II) comme la souche 2515 (isolée de l'intestin du Porc). Une autre souche 3161 (isolée d'une pleurésie purulente) transforme la cortisone en un produit dont le $R_f$ est compris entre celui de la cortisone et le triol précédent, et dont l'identification est en cours. La souche 2515 conservée pendant deux ans à l'état lyophilisé s'est conduite comme la souche 3161. Les 13 autres souches sont inactives dans les conditions de l'expérience.




Cortisone → dérivé 3 β-hydroxy-5 α-prégnane.

*Discussion.* — La transformation de la cortisone en dérivé saturé n'est l'apanage que d'un très petit nombre de souches de *Catenabacterium catenaforme* : 3 sur 16; elle ne peut donc servir, *a priori*, de critère génotypique spécifique. Toutefois, chez les 13 souches inactives, il pourrait s'agir de la perte réversible du système enzymatique adaptatif responsable. Il nous reste donc à déterminer : 1° si le système enzymatique des souches actives est adaptatif; 2° et par conséquent, s'il est possible de réverser sa perte par entraînement sur milieu à la cortisone.

*Résumé et Conclusion.* — La souche porcine de *Catanebacterium catenaforme* n'est pas la seule à pouvoir transformer la cortisone en dérivé saturé (II). Deux autres souches, provenant de pleurésies purulentes humaines, peuvent hydrogéner ce corticostéroïde, l'une de la même façon que la souche porcine, l'autre en donnant un dérivé différent du premier. Ce caractère enzymatique ne peut donc pas être retenu actuellement comme critère taxinomique, mais il mérite une étude plus approfondie, qui est d'ailleurs en cours.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) Avec la collaboration technique de M^lle^ Huguette Thouvenot.

(2) A. H. Eggerth, *J. Bact.*, 30, 1935, p. 277.

(3) A.-R. Prévot, *Ann. Inst. Pasteur*, 60, 1938, p. 285.

(4) N.-D. Tam, *Ann. Pharm. Franç.*, 20, 1962, p. 556.

(*Institut Pasteur, Service des Anaérobies,*
*Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette*).

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre de la Comète* Ikeya (1963 *a*). Note (*) de M. **Charles Fehrenbach.**

Le spectre de cette comète est pratiquement dépourvu de lumière solaire réfléchie et permet une bonne analyse du spectre de la molécule $C_3$. La structure de rotation des bandes de CN présente des variations très importantes.

Nous avons obtenu quelques bons spectres à 20 et 40 Å/mm de la Comète *Ikeya* avec le spectrographe du Foyer Coudé du télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute Provence.

Ils sont caractérisés par le fait que le spectre continu provenant de la lumière solaire réfléchie par le noyau est pratiquement inexistant. Dans ces conditions, les émissions cométaires moléculaires ne sont pas mélangées avec le spectre solaire et apparaissent avec une très grande netteté. Cette circonstance est surtout très heureuse pour les émissions complexes, comme le groupe 4 050 Å de la molécule $C_3$.

Le spectre de cette comète montre les émissions des molécules suivantes avec des intensités estimées :

$C_2$ (50); CN (40); CH (20); $C_3$ (20); $CH^+$ (2);

$NH_2$ (deux raies dans le bleu); OH (très faible).

Nous décrivons ces diverses émissions de façon plus détaillée :

1. $C_2$ : Dans le domaine de sensibilité de nos clichés, le système $A\ {}^3\Pi_g - x\ {}^3\Pi_u$ de la molécule $C_2$ est caractérisé par la séquence $\Delta v = 2$, faible et les séquences $\Delta v = 1$ et $\Delta v = 0$ très intenses.

Les séquences 1 et 0 comprennent chacune une centaine de raies résolues avec des têtes de bandes bien marquées. La bande 1,0 est accompagnée vers 4 744 et 4 752 Å par les têtes de bandes 1,0 des molécules isotopiques $C^{13}\ C^{12}$ et $C^{13}\ C^{13}$.

2. CN : La molécule CN est caractérisée par les deux bandes 0,0 et 0,1 du système $B\ {}^2\Sigma^+ - x\ {}^2\Sigma^+$ situées vers 3 883 et 4 216 Å. Les branches R de ces deux bandes sont complètement résolues dans nos spectres à 20 Å/mm (clichés V 927 et V 964). Elles ont, dans chaque spectre, rigoureusement la même structure, ce qui est tout à fait normal pour des bandes qui ont pour origine le même niveau. Par contre, d'un spectre à l'autre, cette structure varie fortement. On peut décrire sommairement les spectres V 927 et V 964 de la façon suivante :

*Cliché* V 927 du 4 mars 1963, 19 h 8 m T. U. Distance au Soleil, $r = 0{,}726$ U. A. Vitesse radiale par rapport au Soleil, $V = -18{,}6$ km/s :

Raies très nettes de R (0) à R (26). L'intensité, déjà relativement forte pour R (0), s'accroît jusqu'à R (9) pour décroître ensuite plus lentement jusque vers R (26), mais les raies R (3) et R (4) sont nettement moins intenses que les raies R (2) et R (5) qui les encadrent. Il en est de même pour R (19). Ce phénomène est aussi net, mais à un degré moindre, pour R (7) et R (8), R (14) et R (15).

La branche P des deux bandes n'est résolue que pour les raies P (2), P (3) et P (4). Mais on observe les trous de peuplement correspondant exactement à ceux de la branche R.

*Cliché* V 964 du 13 mars 1963, 19 h 25 m T. U. Distance au Soleil, $r = 0{,}654$ U. A. Vitesse radiale par rapport au Soleil, $V = -9{,}7$ km/s :

La répartition des intensités est très différente de celle du cliché précédent. La raie R (0) est faible, l'intensité s'accroît ensuite jusqu'à R (15) ou R (16) pour diminuer jusqu'à R (30). La raie R (3) est plus faible que les raies R (4) et R (5), mais le phénomène est beaucoup moins prononcé que dans le cliché précédent. Les raies R (17), R (19), R (20) et R (28) sont aussi plus faibles que les raies qui les encadrent.

La structure de la branche P est bien identique à celle de la branche R et elle présente de ce fait une très forte accumulation d'intensité vers P (20), assez près de la tête de bande.

La structure de rotation sur les clichés V 927 et V 964 est vraiment très différente. Les niveaux sous-peuplés ne sont pas les mêmes et la position des maximums varie de R (9) à R (15) en passant d'un cliché à l'autre. On pourrait exprimer cette différence par le calcul d'une répartition thermique fictive des niveaux de rotation de l'état électronique inférieur. On trouve ainsi 500°K le 4 mars et 1200°K le 13 mars. Entre ces deux dates, la distance au Soleil n'a guère varié, ce qui montre que cette température rotationnelle n'a pas de sens boltzmannien.

On sait depuis la théorie de Swings que le peuplement des niveaux s'explique par le phénomène de fluorescence. Le niveau supérieur $J''$ est peuplé par les transitions P $(J''+1)$ et R $(J''-1)$. Ces transitions sont provoquées par l'absorption du rayonnement solaire des fréquences correspondantes. La différence des deux clichés s'explique uniquement par la différence de vitesse radiale de la comète par rapport au Soleil aux deux dates considérées ($-18{,}6$ et $-9{,}7$ km/s).

L'étude détaillée de l'équilibre nécessite le calcul du peuplement de tous les niveaux rotationnels inférieurs et supérieurs en admettant comme seul mécanisme de peuplement, les absorptions de rayonnement solaire et les émissions spontanées (raies de vibration rotation et raies de rotation pure). Nos clichés permettront une confrontation précise de la théorie et de l'observation. L'émission de CN occupe toute la hauteur du spectre.

3. CH : La molécule CH est représentée par deux bandes : La transition électronique $A\,^2\Delta - x\,^2\Pi$ vers 4 300 Å est représentée par les raies très intenses dont nous donnons les valeurs de $J''$ :

| | | | |
|---|---|---|---|
| $R_1$ ........................ | 1,5 | 2,5 | 3,5 |
| $R_2$ ........................ | 0,5 | 1,5 | 2,5 |
| $Q_1$ ........................ | 2,5 | 3,5 | 4,5 |
| $Q_2$ ........................ | 1,5 | – | – |

et par sept ou huit raies plus faibles de $P_1$ et $P_2$.

Le système B $^2\Sigma - x\ ^2\Pi$ est encore mieux développé que dans la Comète *Burnham* et montre les raies (valeur de $J''$) :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Q_2$ | 0,5 | 1,5 | 2,5 | - | - | - |
| $Q_1$ | .. | 1,5 | 2,5 | (3,5) | - | - |
| $P_1$ | - | 1,5 | 2,5 | 3,5 | 4,5 | (5,5) |
| $P_2$ | - | 1,5 | 2,5 | 3,5 | (4,5) | - |

4. $CH^+$ : La molécule $CH^+$ est représentée par un certain nombre de raies du système (0,0) $^1\Pi - {}^1\Sigma$ de grande hauteur. Les émissions les plus intenses sont les raies (valeur de $J''$) :

| | | |
|---|---|---|
| Q | 1 | 2 |
| R | 0 | 1 |
| P | 2 | 3 |

5. $C_3$ : Le groupe 4 050 de la molécule $C_3$ est particulièrement bien développé; il n'est perturbé par aucun continuum et présente une résolution que nous pensons ne jamais avoir été atteinte pour des spectres cométaires de cette molécule. Nous jugeons utile de publier ici une table des longueurs d'onde de ces émissions. Ce groupe est limité à la partie centrale de la tête de la comète.

*Liste des émissions de* $C_3$.

| Intensité. | | Intensité. | |
|---|---|---|---|
| 0 | 3 920,7 | 2 L | 4 002,6 |
| 0 | 25,7 | 1 | 08,31 |
| 1 | 29,2 | 1 | 09,2 |
| 3 L | 35,3 | 0 | 12,45 |
| 2 | 42,80 | 15 | 13,09 |
| 0 | 48,0 | 10 | 14,22 |
| 2 | 49,11 | Inf. | 14,5 |
| 2 | 50,33 | 14 | 15,93 |
| 1 | 50,6 | 10 | 16,61 |
| 0 | 51,7 | 20 | 18,64 |
| 0 | 54,6 | 20 | 19,80 |
| 2 | 61,3 | 10 | 21,05 |
| 2 | 62,03 | 0 | 26,0 |
| 1 | 63,1 | 2 | 32,18 |
| 2 | 64,2 | 2 | 33,80 |
| 2 | 66,08 | 2 | 34,91 |
| 0 | 71,19 | 0 | 35,9 |
| 4 | 72,37 | 2 | 38,56 |
| 0 | 74,8 | 20 | 39,72 |
| 2 | 77,43 | 1 | 41,36 |
| 0 | 79,93 | 20 | 42,29 |
| 5 L | 86,9 | 2 | 43,0 |
| Inf. | 88,5 | 10 | 43,94 |
| 5 | 91,01 | 2 | 44,69 |
| 10 | 92,05 | Inf. | 46,5 |
| 5 | 93,08 | 20 | 50,23 |
| 0 | 96,8 | 50 | 51,73 |
| 1 | 3 999,98 | 10 | 53,09 |

| Intensité. | | Intensité. | |
|---|---|---|---|
| 0 | 4 059,0 | 0 | 4 079,7 |
| 2 | 63,2 | 1 | 84,7 |
| 0 | 63,9 | 1 | 85,0 |
| 2 | 65,3 | 1 | 90,4 |
| 2 | 67,0 | 0 | 95,9 |
| 4 | 67,27 | 2 L | 4 099,3 |
| Inf. | 67,8 | 0 | 4 100,6 |
| 5 | 69,43 | 0 | 4 108,5 |
| 10 | 72,75 | | |
| 10 | 73,65 | | |
| 10 | 74,53 | | |
| 5 | 75,55 | | |

*Note.* — Inf., inflexion dans une bande; L, émission large.
Les longueurs d'onde avec deux décimales ont été mesurées avec un comparateur, les autres sur un enregistrement.
Toutes les longueurs d'onde sont corrigées de l'effet de vitesse radiale géocentrique.

La structure de ce système de bandes est très complexe et n'est susceptible d'une analyse qu'à l'aide de spectres de laboratoire (étude actuellement en cours à Liège).

Il nous paraît utile de décrire quelques-uns des caractères de ces bandes.

Un ensemble typique, qui paraît se reproduire plusieurs fois est le système formé par les bandes situées entre 3 985 et 3 993 Å. Ce système est constitué :

1° par une première bande dégradée vers le rouge ayant un maximum à λ 3 986,9 et s'arrêtant à 3 990,5. Elle présente un petit ressaut à λ 3 988,5;

2° par un système de trois bandes dont les maximums sont situés à 3 991,0, 3 992,05 et 3 993,08 Å. Ces bandes se superposent partiellement, elles sont aussi dégradées vers le rouge. Elles s'arrêtent pratiquement à λ 3 996.

Ce système se reproduit de façon presque identique aux longueurs d'onde 4 069,43 et (4 072,75; 73,65; 74,63). La bande la plus intense est la bande bien connue à λ 4 051,73 qui est encadrée par deux maximums à 4 050,23 et 4 053,09; l'ensemble est dégradé vers le rouge.

6. En plus de ces systèmes de bandes, la comète 1963 *a* présente seulement une très faible trace du système $A\,^3\Pi_i - x\,^3\Sigma^-$ de NH vers 3 360 Å, mais aucune trace de OH. Bien que ces raies ultraviolettes doivent être fortement affaiblies dans nos conditions d'observation, leur faiblesse correspond certainement à une réalité physique.

7. Enfin, signalons les émissions suivantes :

| | |
|---|---|
| 4 428,55 | 4 465,2 |
| 38,49 | 71,4 |
| 59,9 | 76,8 |

qui ne sont pas identifiées et n'étaient pas présentes dans la Comète *Mrkos* (1957 *d*) [1]. Des émissions observées à λ 4 511,00 et λ 4 515,72 sont dues à $NH_2$. Une émission assez intense, mesurée à λ 4 838,20 est peut-être la tête Q de la transition (0, 16, 0) → (0, 0, 0) de HCO [2].

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) A. STAWIKOWSKI, *Bull. Soc. Roy. Sciences*, Liège, 31, 1962, p. 414.

(2) P. SWINGS, Communication privée, avril 1963.

(*Observatoire de Haute Provence.*)

PHYSIOLOGIE. — *Analyse des effets de la convergence binoculaire dans le cortex visuel du Chat.* Note (*) de M. **Frédéric Bremer.**

Une compétition occlusive est, chez le Chat en préparation encéphale isolé, la manifestation la plus habituelle de l'interaction binoculaire de brefs stimuli photiques dans l'aire visuelle. Par contre, dans le cas d'une paire de chocs électriques excitant les deux nerfs optiques, la convergence neuronique se traduit régulièrement par une facilitation de la réponse corticale au stimulus explorateur. Cette facilitation, maximale à l'intervalle zéro des deux stimuli, se dissipe selon une courbe exponentielle ayant la constante de temps d'un potentiel synaptique ([1]).

L'analyse du processus de facilitation a été poursuivie par l'étude de l'interaction d'un bref stimulus photique (éclair de stroboscope) appliqué sur un œil avec un choc électrique juxtaliminaire excitant le nerf optique de l'autre œil (orbite évidée).

Le stimulus photique conditionnant a eu régulièrement comme effet une facilitation spectaculaire (*fig.* 1, B) de la réponse du cortex visuel au choc explorateur, dans une marge d'intervalles des deux stimuli assez variable d'une expérience à l'autre. La période de facilitation était suivie habituellement d'une phase de dépression, interrompue éventuellement par une reprise de facilitation.

A la différence de celle de deux chocs « nerfs optiques » ([1]) l'interaction de l'éclair et du choc s'est manifestée souvent par un affaiblissement très net de la réponse du corps genouillé latéral : réduction d'amplitude du potentiel évoqué du noyau de relais et du potentiel de radiation (pointe 1 du potentiel évoqué cortical), qui représente la décharge post-synaptique du noyau. Parfois la dépression nucléaire n'a affecté que cette décharge. Au cours de la période de facilitation corticale le contraste des comportements opposés des réponses thalamique et corticale était frappant (*fig.* 1, B). Plus tard, les deux structures centrales subissaient ensemble l'effet dépressif du stimulus photique conditionnant.

Le caractère répétitif de la décharge du tractus optique suscitée par le stimulus photique (*fig.* 2, tracés supérieurs) explique, à la lumière des observations de Bishop et ses collaborateurs ([2]) la mise en évidence de cet effet de l'interaction binoculaire au niveau géniculé. Il rend également compte de la puissance particulière de l'action dynamogénique qu'exerce ce stimulus sur la réponse corticale. La décharge d'influx prolongée qu'il suscite doit avoir en effet comme action une dépolarisation cumulative des neurones corticaux constituant la frange sous-liminaire de la réponse de l'aire striée au choc explorateur, et corrélativement une sensibilisation très efficiente aux influx synchrones de la volée afférente provoquée par le choc. Ce processus de facilitation hétérosynaptique n'est pas sans

analogie (³) avec la dynamogenèse des potentiels évoqués corticaux que détermine la stimulation du système réticulaire activateur. Il en diffère évidemment par sa limitation à l'aire visuelle.

Lorsque le choc « nerf optique » devenait conditionnant, une facilitation de la réponse corticale au stimulus photique a été également observée (*fig.* 2). Elle a été caractérisée par une augmentation légère de l'amplitude

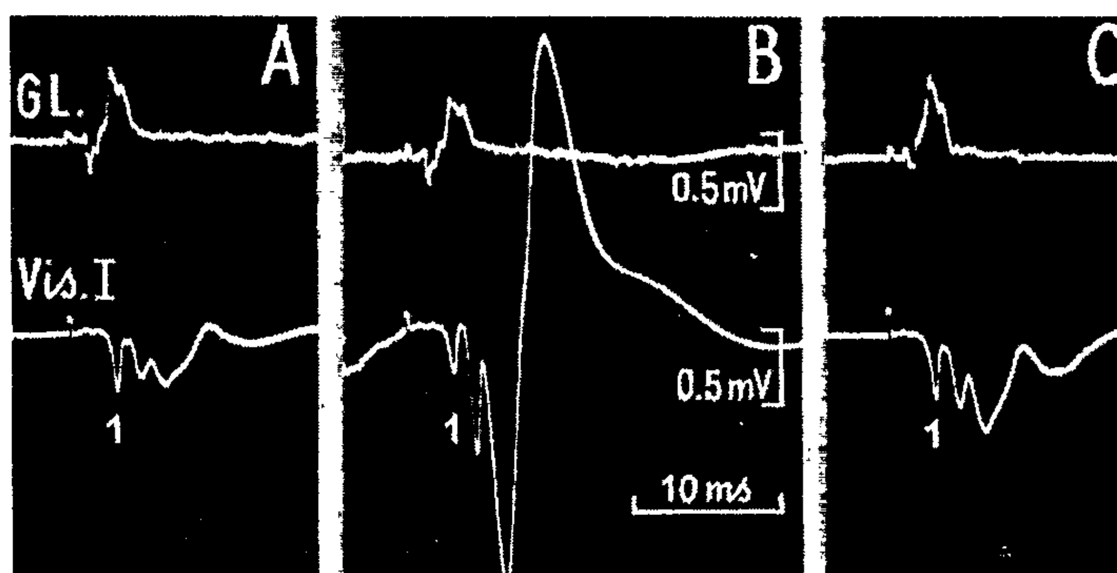



Fig. 1. — Interaction binoculaire d'un bref stimulus photique et d'un choc « nerf optique ». Chat, encéphale isolé; A et C, réponse (en dérivation monopolaire) du corps genouillé latéral et de l'aire visuelle à un choc électrique juxtaliminaire appliqué sur le nerf optique contralatéral; B, effet de la précision d'un bref stimulus photique homolatéral sur la réponse, à l'intervalle de 80 ms; tracés reproduits dans l'ordre de leur enregistrement.

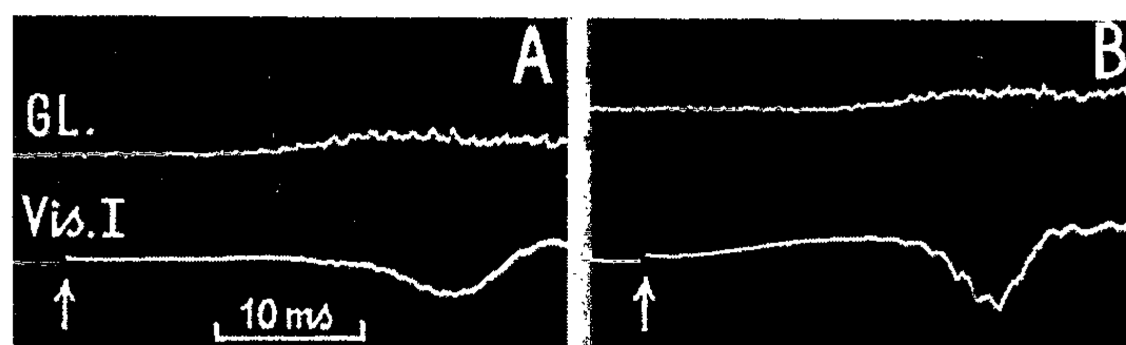



Fig. 2. — Interaction binoculaire d'un choc « nerf optique » et d'un stimulus photique. Chat, encéphale isolé; A, début de la réponse du corps genouillé et de l'écorce au stimulus photique appliqué seul (indiqué par la flèche); B, effet de la précession d'un choc « nerf optique » juxtaliminaire à l'intervalle de 60 ms; mêmes amplifications que celles des tracés de la figure 1.

des phases surface-positive et surface-négative de la réponse et par une accélération de leur succession, sans effet appréciable sur la réaction du noyau genouillé. Cette facilitation a toujours été très modérée. Apparemment, la dispersion temporelle des influx constituant la décharge rétino-corticale ne favorise pas la révélation de la sensibilisation latente produite par le choc conditionnant. La réciprocité des effets des deux types de combinaison binoculaire des stimuli photique et électrique n'en est pas moins significative.

Ces nouvelles recherches confirment la régularité et l'importance des effets de la convergence neuronique par interaction binoculaire dans l'aire visuelle corticale du Chat, et en précise les aspects électrophysiologiques.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) F. Bremer, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2040.

(2) P. O. Bishop, W. Burke, R. Davis et W. R. Hayhow, *Transactions of the Ophtalmological Society of Australia*, 18, 1958, p. 15-35.

(3) V. Bonnet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2081.

*(Faculté de Médecine, Université de Bruxelles.)*

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur un procédé de formation d'une matrice dont les valeurs propres sont les zéros d'une combinaison linéaire, à coefficients constants, de polynomes récurrents.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note, nous développons un résultat utilisé dans un travail antérieur [1].

Considérons une famille de polynomes $P_n(x)$ liés par une relation de récurrence à trois termes, de la forme [2]

$$(1) \qquad P_n(x) + [\alpha(n) - x] P_{n-1}(x) + \beta(n) P_{n-2}(x) = 0 \qquad (n = 2, 3, \ldots),$$

dans laquelle les coefficients $\alpha(n)$ et $\beta(n)$ ne dépendent que de l'entier $n$.

Les polynomes $P_n(x)$ sont parfaitement déterminés lorsqu'on connaît $P_0(x)$ et $P_1(x)$. Dans ce qui suit, pour fixer les idées, nous poserons

$$P_0(x) = 1, \qquad P_1(x) = x.$$

Envisageons maintenant le polynome

$$Z_n(x) = P_n(x) + a_1 P_{n-1}(x) + \ldots + a_{n-1} P_1(x) + a_n,$$

dans lequel les coefficients $a_k$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ sont des constantes absolues.

Nous nous proposons de construire une matrice carrée dont le polynome caractéristique est $Z_n(x)$.

Écrite de 1 à $n$, la relation (1) fournit le système d'équations linéaires, d'inconnues $P_1(x)$, $P_2(x)$, $\ldots$, $P_n(x)$ :

$$\begin{gathered} P_n + [\alpha(n) - x] P_{n-1} + \beta(n) P_{n-2} = 0, \\ P_{n-1} + [\alpha(n-1) - x] P_{n-2} + \beta(n-1) P_{n-3} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ P_2 + [\alpha(2) - x] P_1 = -\beta(2) P_0 = -\beta(2), \\ P_1 = x. \end{gathered}$$

La méthode classique de substitution donne alors

$$Z_n(x) = -\begin{vmatrix} 1 & \alpha(n) - x & \beta(n) & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \alpha(n-1) - x & \beta(n-1) & \ldots & 0 & 0 & 0 \\ . & . & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots & \ldots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & \alpha(2) - x & -\beta(2) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 & x \\ 1 & a_1 & a_2 & a_3 & \ldots & a_{n-2} & a_{n-1} & -a_n \end{vmatrix},$$

le déterminant qui figure au membre de droite étant de degré $n + 1$.

Changeant les signes des éléments qui figurent dans la dernière colonne, puis permutant la première colonne avec toutes les autres, il vient

$$Z_n(x) = (-1)^n \begin{vmatrix} \alpha(n) - x & \beta(n) & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \alpha(n-1) - x & \beta(n-1) & \dots & 0 & 0 & 0 \\ . & \dots\dots\dots & \dots\dots & \dots & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha(2) - x & \beta(2) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -x & 0 \\ a_1 & a_2 & a_3 & \dots & a_{n-1} & a_n & 1 \end{vmatrix}.$$

Développons maintenant le déterminant par la méthode de Chio ([3]), en prenant pour « élément pivot » le dernier élément de la $(n+1)^{\text{ième}}$ ligne; nous obtenons

$$Z_n(x) = (-1)^n \begin{vmatrix} \alpha(n) - a_1 - x & \beta(n) - a_2 & -a_3 & \dots & -a_{n-1} & -a_n \\ 1 & \alpha(n-1) - x & \beta(n-1) & \dots & 0 & 0 \\ . & \dots\dots\dots & \dots\dots & \dots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha(2) - x & \beta(2) \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -x \end{vmatrix}.$$

Dans ces conditions, il apparaît que les zéros de $Z_n(x)$ sont les valeurs caractéristiques de la matrice d'ordre $n$ :

$$\begin{pmatrix} \alpha(n) - a_1 & \beta(n) - a_2 & -a_3 & \dots & -a_{n-1} & -a_n \\ 1 & \alpha(n-1) & \beta(n-1) & \dots & 0 & 0 \\ . & \dots\dots & \dots\dots & \dots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha(2) & \beta(2) \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Il en résulte que les méthodes classiques de localisation des valeurs propres des matrices permettent d'obtenir des indications sur la situation des zéros du polynome $Z_n(x)$.

Application. — 1° *Matrice associée à un polynome.* — Soit

$$f(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a^n.$$

Posant $P_n(x) = x^n$, on a

$$P_n(x) = x P_{n-1}(x), \qquad \text{avec} \quad P_1(x) = x, \qquad P_0(x) = 1.$$

Il s'ensuit la matrice ayant pour valeurs propres les zéros de $f(x)$ :

$$\begin{pmatrix} -a_1 & -a_2 & \dots & -a_{n-1} & -a_n \\ 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ . & . & \dots & . & . \\ 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

2° *Matrice associée à une combinaison linéaire de polynomes.* — Soient les polynomes $H_n(x)$ liés par la relation de récurrence

$$H_n(x) - x H_{n-1}(x) + (n-1) H_{n-2}(x)$$

avec

$$H_0(x) = 1 \qquad H_1(x) = x.$$

Il vient

$$\alpha(x) = 0, \qquad \beta(x) = n - 1.$$

La matrice associée au polynome

$$Z_n(x) = H_n(x) + a_1 H_{n-1}(x) + \ldots + a_{n-1} B_1(x) + a_n$$

s'écrit donc

$$\begin{pmatrix} -a_1 & n-1-a_2 & -a_3 & \ldots & -a_{n-1} & -a_n \\ 1 & 0 & n-2 & \ldots & 0 & 0 \\ . & . & \ldots\ldots & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dans une autre publication, nous développerons diverses conséquences des considérations qui précèdent.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(¹) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 902.

(²) Il est manifeste que cette hypothèse particulière n'est nullement obligatoire.

(³) WHITTAKER et ROBINSON, *Theory of Observations*, Londres, 1926, p. 71.

CALCUL MATRICIEL. — *Sur la plus courte distance d'une matrice donnée à l'ensemble des matrices singulières.* Note (*) de M. **Pierre Franck**, présentée par M. Paul Montel.

Étant donné une norme quelconque dans l'espace des matrices carrées d'ordre $n$ on établit une formule donnant la plus courte distance d'une matrice à l'ensemble des matrices singulières.

1. Dans une Note antérieure ([1]), nous avons démontré pour des normes particulières une inégalité relative à la plus courte distance d'une matrice carrée d'ordre $n$ à l'ensemble des matrices singulières. Par la suite, nous avons démontré que cette inégalité se réduisait toujours à l'égalité, résultat démontré et publié indépendamment aux présents *Comptes rendus* par M. Fiedler et V. Pták ([2]). Dans la présente Note, nous démontrons pour une norme quelconque une égalité qui comprend la précédente comme cas particulier.

2. $\mathfrak{M}_n$ désignera l'espace euclidien réel des matrices carrées d'ordre $n$, à coefficients réels, dans lequel le produit scalaire, noté $\langle A, B \rangle$, de deux éléments quelconques $A = ((a_{ij}))$ et $B = ((b_{ij}))$ sera pris égal à $\sum_i \sum_j a_{ij} b_{ij}$. L'espace $\mathfrak{M}_n$ sera, en outre, muni d'une norme quelconque, notée $\| \ \|$. Les ensembles des vecteurs non nuls de $R_n$, $\mathfrak{M}_n$ seront désignés respectivement par $\tilde{R}^n$, $\tilde{\mathfrak{M}}_n$. Il s'agit d'obtenir pour une matrice donnée A une expression simple de la quantité $\inf_{X \in S_n} \| A - X \|$, où $S_n$ figure l'ensemble des matrices singulières d'ordre $n$.

3. Sur un espace euclidien réel quelconque $\mathcal{E}$ où le produit scalaire est désigné par $\langle \ \rangle$, une norme quelconque étant notée $\| \ \|$, la norme de X, *duale* de $\| \ \|$ ([3]), sera définie par

$$\| x \|^* = \sup_{y \in \mathcal{E}} \frac{|\langle x, y \rangle|}{\| y \|}.$$

De cette définition résulte l'égalité suivante :

Lemme 1. — *Désignant par $h$, $u$ un scalaire fixe et un élément fixe non nuls de $\mathcal{E}$, on a*

$$\inf_{\langle x, u \rangle = h} \| x \| = \frac{|h|}{\| u \|^*}.$$

Proposition 1. — *Soit $G(X, k)$ une forme bilinéaire des variables $X \in R^p$, $k \in R^n$, $k$ étant tel que cette forme ne soit pas identiquement nulle en X. On désigne par $\tilde{\tilde{R}}^n$ l'ensemble de ces valeurs de $k$, par $\mathcal{F}_k$ l'hyperplan de $R^p$ d'équation $G(X, k) = 0$, et par $\Omega$ le sous-espace intersection des $\mathcal{F}_k$. Dans ces conditions :*

*a. Tout hyperplan contenant $\Omega$ est un $\mathcal{F}_k$ ;*

*b. Supposons définie une norme quelconque* $\| \;\; \|$ *sur* $R^n$. *Pour* $A \in R^n$ *quelconque, en posant*

$$B(k) = \operatorname*{Inf}_{X \in \mathcal{H}_k} \| A - X \|,$$

*on a*

$$\operatorname*{Sup}_{x \in \Omega} \| A - X \| = \operatorname*{Sup}_{k \in \tilde{\tilde{R}}^n} B(k).$$

*Démonstration.* — *a.* Immédiat d'après les propriétés élémentaires des formes linéaires.

*b.* D'après la définition de $\Omega$, on a

$$(1) \qquad \left(\forall k \in \tilde{\tilde{R}}^n\right) \operatorname*{Inf}_{X \in \Omega} \| A - X \| \geq B(k),$$

d'où il suit :

$$(2) \qquad \operatorname*{Inf}_{X \in \Omega} \| A - X \| \geq \operatorname*{Sup}_{k \in \tilde{\tilde{R}}^n} B(k).$$

Pour parvenir à la validité de l'égalité stricte dans (2), il suffit de montrer

$$(3) \qquad \left(\exists k \in \tilde{\tilde{R}}^n\right) \operatorname*{Inf}_{X \in \Omega} \| A - X \| = B(k).$$

Pour cela, observons que $\Omega$ est localement compact, ce qui entraîne

$$(4) \qquad (\exists X_0 \in \Omega) \operatorname*{Inf}_{X \in \Omega} \| A - X \| = \| A - X_0 \|.$$

Mais, le résultat de *a* permet d'énoncer (3) comme suit : par le sous-espace $\Omega$, on peut faire passer au moins un hyperplan ne rencontrant pas la boule ouverte, ensemble des X tels que $\| A - X \| < \| A - X_0 \|$. Ceci n'est autre que le théorème de Hahn-Banach ([4]) appliqué au cas de la dimension finie.

PROPOSITION 2. — *Étant donnés deux vecteurs* $k = ((k_i))$, $\lambda = ((\lambda_i))$ *de* $\tilde{R}^n$, *non nuls tous deux, notons* $U(\lambda, k)$ *la matrice* $((k_i \lambda_j))$ *(de rang* 1). *Désignons par* $K_n(\lambda)$ *l'ensemble des matrices* X *telles que* $X\lambda = 0$, *et par* $H_{\lambda,k}$ *l'hyperplan défini pour* $\lambda$, $k$ *fixes par* $\langle X, U(\lambda, k) \rangle = 0$. *On a alors*

$$K_n(\lambda) = \bigcap_{k \in \tilde{R}^n} H_{\lambda,k}.$$

*De plus, tout hyperplan contenant* $K_n(\lambda)$ *est l'un des* $H_{\lambda,k}$.

*Démonstration.* — On a les équivalences

$$(\forall k \in R^n) \; \langle X, U(\lambda, k) \rangle = 0 \iff X\lambda = 0 \iff X \in K_n(\lambda),$$

ce qui démontre la première partie de l'énoncé. Quant à la deuxième partie, c'est une conséquence de la proposition 1, *a*.

4. En appliquant à l'espace $\mathfrak{M}_n$ le lemme 1, où nous faisons

$$x = A - X, \qquad u = U(\lambda, k), \qquad h = \langle A, U(\lambda, k) \rangle,$$

et en tenant compte des propositions 1 et 2 ci-dessus, il vient

(5) $$\operatorname*{Inf}_{X \in K_n(\lambda)} \| A - X \| = \operatorname*{Sup}_{k \in \tilde{R}^n} \frac{|\langle A, U(\lambda, k) \rangle|}{\| U(\lambda, k) \|^*}.$$

On peut donner à cette expression une forme simplifiée au prix de la définition supplémentaire suivante : $\lambda$ étant fixe, $\| U(\lambda, k) \|^*$ est une norme de $k$ sur $R^n$ que nous noterons $[k]_\lambda$. Compte tenu de l'identité évidente

$$\langle A, U(\lambda, k) \rangle = (A\lambda, k),$$

où $(x, y)$ représente le produit scalaire $\sum_i x_i y_i$ des éléments $x = ((x_i))$ et $y = ((y_i))$ de $R^n$, l'égalité (5) prend la forme

(5′) $$\operatorname*{Inf}_{X \in K_n(\lambda)} \| A - X \| = [A\lambda]^*_\lambda.$$

La norme duale est prise ici sur $R_n$ muni du produit scalaire $(x, y)$. On a finalement, puisque

$$S_n = \bigcup_{\lambda \in \tilde{R}_n} K_n(\lambda),$$

Théorème. — *Soit* A *une matrice de* $\mathfrak{M}^n$, $\| \ \|$ *une norme quelconque sur* $\mathfrak{M}_n$, *et* $[k]_\lambda$ *la norme sur* $R^n$ *définie pour tout* $\lambda \in R^n$ *fixe par*

$$[k]_\lambda = \| ((\lambda_j k_i)) \|^*.$$

*Si* $S_n$ *est l'ensemble des matrices singulières de* $\mathfrak{M}_n$, *on a*

(6) $$\operatorname*{Inf}_{X \in S_n} \| A - X \| = \operatorname*{Inf}_{\lambda \in \tilde{R}^n} [A\lambda]^*_\lambda.$$

*Remarque.* — Le résultat obtenu ne dépend que des valeurs de la norme duale de la norme donnée sur le sous-espace des matrices de rang 1.

5. On retrouve le cas particulier obtenu dans les notes [(1), (2)], au moyen des deux lemmes suivants :

Lemme 2. — *Dans le cas d'une norme* $\| \ \|$ *associée à une norme de vecteurs* $[ \ ]$ *définie sur* $R^n$, *on a :*

$$(\forall \lambda, k) \ \| U(\lambda, k) \|^* = \| U(k, \lambda) \|,$$

Lemme 3. — *Dans l'hypothèse considérée au lemme* 2, *on a*

$$(\forall \lambda, k) \ \| U(\lambda, k) \| = [k][\lambda]^*,$$

*la norme duale étant prise relativement à la norme* $[ \ ]$.

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) P. Franck, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1297.

(2) M. Fiedler et V. Pták, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3805.

(3) *Journal of Association for Computing Machinery*, 5, n° 3, p. 205-244.

(4) N. Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, livre V, chap. II, paragraphe 3-1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Martingales à valeurs vectorielles. Applications à la dérivation des fonctions d'ensembles à valeurs vectorielles.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Louis Antoine.

Énoncé de quelques résultats relatifs à la convergence des martingales prenant leurs valeurs dans un espace localement convexe **V**, et indexées par un ensemble préordonné filtrant d'indices (1). Des applications au problème de la dérivation des mesures vectorielles sont données.

1. Martingales. — Soit **V** un espace vectoriel localement convexe en dualité avec **V**′ (2). Dans cette Note, se donner une *martingale à valeurs dans* **V** sera toujours pour nous se donner :

1° Un ensemble d'indices I, filtrant à droite pour une relation de préordre notée $\leqq$ et de graphe G dans $I \times I$.

2° Une base de martingales $(\mathcal{B}_\alpha)_{\alpha \in I}$ sur X, indexée par I : c'est-à-dire une famille de tribus de parties de l'ensemble X telle que pour tout $(\alpha, \beta) \in G$ on ait $\mathcal{B}_\beta \supset \mathcal{B}_\alpha$.

3° Une mesure $\nu$ positive bornée sur la tribu $\mathcal{B}$ engendrée par l'anneau booléen $\mathcal{B}^\star = \bigcup_{\alpha \in I} \mathcal{B}_\alpha$.

4° Une famille $(\mathbf{g}_\alpha)_{\alpha \in I}$ d'applications de X dans **V** telle que :

*a.* pour tout $\alpha \in I$ et tout $\varphi' \in \mathbf{V}'$ la fonction numérique $\langle \varphi', \mathbf{g} \rangle$ est $\mathcal{B}_\alpha$-mesurable et $\nu$-intégrable;

*b.* pour tout $\alpha \in I$ et tout $B_\alpha \in \mathcal{B}_\alpha$ l'intégrale faible $\int_{B_\alpha} \mathbf{g}_\alpha \, d\nu$ (définie comme étant l'application $\varphi' \to \int_{B_\alpha} < \varphi', \mathbf{g}_\alpha > d\nu$) appartient à **V**;

*c.* pour tout $(\alpha, \beta) \in G$ et tout $B_\alpha \in \mathcal{B}_\alpha \subset \mathcal{B}_\beta$, on a

$$\int_{B_\alpha} \mathbf{g}_\alpha \, d\nu = \int_{B_\alpha} \mathbf{g}_\beta \, d\nu.$$

2. Problèmes. — Nous nous posons les deux problèmes suivants :

(A) $\hat{I}$ étant l'ensemble d'indices obtenu en adjoignant à I un plus grand élément $\omega$, est-il possible de déterminer une fonction **h** définie sur X à valeurs dans **V** de telle sorte qu'en posant $\mathbf{g}_\omega = \mathbf{h}$ et $\mathcal{B}_\omega = \hat{\mathcal{B}}$ on définisse ainsi une martingale $(\mathcal{B}_\alpha, \mathbf{g}_\alpha)_{\alpha \in \hat{I}}$ (7).

(B) La famille $(\mathbf{g}_\alpha)_{\alpha \in I}$ converge-t-elle en un sens à préciser vers **h**?

3. Premiers théorèmes de convergence.

Théorème 1 (3). — *Soit* $\mathfrak{H}$ *un ensemble de parties de* **V**, *convexes équilibrées et compactes pour la topologie* $\sigma$ (**V**, **V**′ ) *et constituant un recouvrement de* **V**.

*Nous supposons, d'une part que* $\mathbf{V}'$ *admet un ensemble dénombrable partout dense pour la* $\mathfrak{S}$*-topologie, et d'autre part, que pour tout* $\alpha \in \mathrm{I}$ *les* $\mathbf{g}_\alpha$ *prennent leurs valeurs dans un ensemble fixe* $\mathrm{Q} \in \mathfrak{S}$.

*Alors il existe une fonction* $\mathbf{h}$ *sur* X, *à valeurs dans* $\mathbf{V}$ *solution du problème* (A).

*En outre pour tout* $v' \in \mathbf{V}'$ *la famille* $(\langle v', \mathbf{h}_\alpha \rangle)_{\alpha \in \mathrm{I}}$ *converge en moyenne vers* $\langle v', \mathbf{h} \rangle$ *suivant l'ensemble filtrant* I.

Théorème 2. — *Nous supposons que* I *est l'ensemble* $\mathbf{N}$ *des entiers. Soit* $(\mathcal{B}_n, \mathbf{h}_n)_{n \in \mathbf{N}}$ *une martingale à valeurs dans un espace localement convexe* $\mathbf{V}$ *quelconque. Si pour un* $n_0 \in \mathbf{N}$ *les applications* $(\mathbf{h}_n)_{n \geq n_0}$ *prennent leurs valeurs dans une partie équilibrée convexe* Q *de* $\mathbf{V}$, *compacte pour* $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$ *alors le problème* (A) *a une solution* $\mathbf{h}$.

*Pour tout* $v' \in \mathbf{V}$ *la suite* $(\langle v', \mathbf{h}_n \rangle)$ *converge presque partout vers* $\langle v', \mathbf{h} \rangle$.

4. Martingales a valeurs dans un espace de mesures.

4.1. *Mesures régulières.* — Soit T un espace topologique séparé quelconque et $\mathcal{K}$ un ensemble riche ([1]) stable pour $\cup$ de compacts de T. Nous appellerons *mesure borélienne positive bornée* $\mathcal{K}$*-régulière* sur T toute mesure $\mu$ positive bornée définie sur la tribu $\mathfrak{T}$ de tous les boréliens de T, telle que pour tout $\mathrm{M} \in \mathfrak{T}$ on ait

$$\mu(\mathrm{M}) = \inf\{\mu(o)\,;\ o \text{ ouvert avec } o \supset \mathrm{M}\} \quad \text{et} \quad \mu(o) = \sup\{\mu(\mathrm{K})\,;\ \mathrm{K} \in \mathcal{K},\ \mathrm{K} \subset o\}.$$

Nous désignerons par $\mathbf{V}^+_{\mathcal{K}}$ le cône positif des mesures boréliennes positives $\mathcal{K}$-régulières bornées sur T, et par $\mathbf{V}_{\mathcal{K}}$ l'espace vectoriel engendré par $\mathbf{V}^+_{\mathcal{K}}$. Nous considérerons sur $\mathbf{V}_{\mathcal{K}}$ exclusivement la topologie de la convergence simple sur $\mathfrak{T}$ : c'est la topologie $\sigma(\mathbf{V}_{\mathcal{K}}, \mathbf{V}')$ si l'on désigne par $\mathbf{V}'$ l'espace des fonctions étagées sur $\mathfrak{T}$.

4.2. *Fonctions presque réglées.* — Si $\nu$ désigne une mesure bornée définie sur une tribu $\mathcal{B}$ de parties de X, nous dirons qu'une fonction définie sur X à valeurs dans un espace topologique F quelconque est presque réglée si elle est limite $\nu$-presque partout d'une suite de fonctions étagées sur $\mathcal{B}$.

4.3. Lemme. — *Si* $\mathbf{g}$ *est une application presque réglée bornée de* X *dans* $\mathbf{V}^+_{\mathcal{K}}$, *telle que, pour tout* $\mathrm{M} \in \mathfrak{T}$, $\mathbf{g}(.,\mathrm{M})$ *soit intégrable, pour tout* $\mathrm{B} \in \mathcal{B}$ *on a* $\int_{\mathrm{B}} \mathbf{g}(.,\mathrm{M})\, d\nu \in \mathbf{V}_{\mathcal{K}}$.

On peut alors énoncer :

4.4. Théorème 3. — *Soit* T *un espace topologique séparé à base dénombrable et soit* $\mathcal{K}$ *un ensemble riche de compacts dans* T, *stable pour* $\cup$. *Soit* $(\mathcal{B}_\alpha, \mathbf{h}_\alpha)_{\alpha \in \mathrm{I}}$ *une martingale indexée par un ensemble filtrant quelconque d'indices, à valeurs dans* $\mathbf{V}^+_{\mathcal{K}}$ *et telle, en outre, que les fonctions* $\mathbf{h}_\alpha$ *soient presque réglées et prennent leurs valeurs dans une partie bornée fixe de* $\mathbf{V}^+_{\mathcal{K}}$.

*Alors le problème* (A) *admet une solution* $\mathbf{h}$, *et pour tout* $\varphi' \in \mathbf{V}'$ *la famille des fonctions numériques* $(\langle \varphi', \mathbf{h}_\alpha \rangle)_{\alpha \in \mathrm{I}}$ *converge en moyenne suivant* I *vers* $\langle \varphi', \mathbf{h} \rangle$.

4.5. Théorème 4. — *Soit* T *un espace topologique quelconque et soit* $\mathfrak{K}$ *un ensemble riche de quasi-compacts fermés dans* T *stable pour* $\cup$. *Soit* $(\mathcal{B}_n, \mathbf{h}_n)_{n \in \mathbf{N}}$ *une martingale indexée par l'ensemble* $\mathbf{N}$ *des entiers à valeurs dans* $\mathbf{V}_2^+$, *et telle que, en outre, les fonctions* $\mathbf{h}_n$ *soient presque réglées et prennent leurs valeurs dans une partie bornée fixe de* $\mathbf{V}_2^+$.

*Alors le problème* (A) *admet une solution* $\mathbf{h}$, *et pour tout* $\varphi' \in \mathbf{V}'$ *la suite* $(\langle \varphi', \mathbf{h}_n \rangle)$ *converge vers* $\langle \varphi', \mathbf{h} \rangle$ $\hat{\nu}$*-presque partout.*

5. Application a la dérivation. — Soit $\Phi$ une fonction additive définie sur un anneau $\mathcal{A}$ de parties de X, contenant V, à valeurs dans $\mathbf{V}$ localement convexe; et soit $\mathcal{B}$ la tribu engendrée par $\mathcal{A}$ sur laquelle nous supposerons donnée une mesure $\nu$ réelle positive et bornée. Nous envisagerons la dérivation de $\Phi$ par rapport à $\nu$ au sens suivant : $\mathfrak{P}$ étant un ensemble de partitions finies $\mathcal{T}$ de X au moyen d'ensembles de $\mathcal{A}$, tel que $\mathcal{A}$ soit engendré en tant qu'anneau booléen par $\bigcup_{\mathcal{T} \in \mathfrak{P}} \mathcal{T}$, nous associons à chaque $\mathcal{T}$ l'application

$$\mathrm{D}_{\mathcal{T}} \Phi : (x) = \sum_{\mathrm{E} \in \mathcal{T}} \chi_{\mathrm{E}}(x) \frac{\Phi(\mathrm{E})}{\nu(\mathrm{E})}$$

avec la convention suivante : $\Phi(\mathrm{E})/\nu(\mathrm{E}) = 0$ si $\nu(\mathrm{E}) = 0$, et en désignant par $\chi_{\mathrm{E}}$ la fonction caractéristique de E.

Nous cherchons alors à résoudre les deux problèmes :

(B′) La famille $(\mathrm{D}_{\mathcal{T}}\Phi)$ converge-t-elle en un sens à préciser vers une application $\mathrm{D}\Phi$ à valeurs dans $\mathbf{V}$ scalairement intégrable.

(A′) La fonction $\mathrm{D}\Phi$, si elle existe, est-elle une « densité (faible) » de $\Phi$ par rapport à $\nu$.

Le lemme suivant montre comment ce problème se rattache aux problèmes précédents.

Lemme 2. — *Si pour tout* $\mathrm{A} \in \mathcal{A}$, $\nu(\mathrm{A}) = 0$ *implique* $\Phi(\mathrm{A}) = 0$, *et si l'on désigne par* $\mathcal{B}_{\mathcal{T}}$ *la tribu (finie) engendré par* $\mathcal{T}$, $(\mathcal{B}_{\mathcal{T}}, \mathrm{D}_{\mathcal{T}}\Phi)_{\mathcal{T} \in \mathfrak{P}}$ *est une martingale au sens de* 1° *ci-dessus.*

Chacun des quatre théorèmes ci-dessus donne évidemment des corollaires. Nous retiendrons ici seulement le corollaire suivant du théorème 1.

Théorème 5. — *Soit* $\Phi$ *une fonction d'ensembles définie sur* $\mathcal{A}$, *satisfaisant aux hypothèses du lemme* 2, *à valeurs dans* $\mathbf{V}$ *en dualité avec* $\mathbf{V}'$. *Soit* $\mathfrak{S}$ *un ensemble de parties convexes équilibrées de* $\mathbf{V}$ *compactes pour* $\sigma(\mathbf{V}, \mathbf{V}')$ *et recouvrant* $\mathbf{V}$. *On suppose que* $\mathbf{V}'$ *admet un ensemble dénombrable partout dense pour la* $\mathfrak{S}$*-topologie et que, pour tout* $\mathcal{T} \in \mathfrak{P}$ *les dérivants* $\mathrm{D}_{\mathcal{T}}\Phi$ *prennent leurs valeurs dans un ensemble de* $\mathfrak{S}$.

*Alors il existe* D$\Phi$ *à valeurs dans* **V** *telle que pour tout* $v' \in \mathbf{V}'$, *la famille* ($\langle D_{\mathfrak{F}}\Phi, v' \rangle$) *converge en moyenne vers* $\langle D\Phi, v' \rangle$.

*En outre,* D$\Phi$ *est une densité faible de* $\Phi$ *par rapport à* $\tilde{\nu}$.

Si **V** est le dual topologique de **V**′ pour une topologie localement convexe $\tau$ sur **V**′ et si l'on prend pour $\mathfrak{S}$ l'ensemble des parties équicontinues pour $\tau$ de **V**, nous voyons que ce théorème généralise au « cas abstrait » un théorème connu dans le cas où $\nu$ est une mesure de Radon [(5), (6)]. En outre, notre résultat formule un théorème de dérivation correspondant.

Notons pour terminer que les théorèmes 3 et 4 donnent des corollaires directement applicables au problème de désintégration des mesures.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) Pour cette notion de martingale, *voir* S. Bochner, *Ann. Math.*, 62, n° 1, 1955, p. 162-169.

(2) La terminologie utilisée relativement aux espaces vectoriels topologiques est celle de Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, Hermann, Paris, 1955.

(3) Les conclusions de ce théorème lorsque **V** = **R** résultent d'un théorème dû à Helms, *Thèse*, Purdue, 1956.

(4) Au sens de G. Choquet, *Ann. Inst. Fourier*, 1953-1954, p. 181.

(5) Dieudonné, *Can. J. Math.*, 3, n° 2, 1951, p. 129-139.

(6) Bourbaki, *Intégration*, Hermann, Paris, 1959, chap. 6, p. 46.

(7) (X, $\hat{\mathcal{B}}$, $\hat{\nu}$) : mesure complétée de (X, $\mathcal{B}$, $\nu$) au sens de P. R. Halmos. *Measure Theory Van Nostrand*. New York 1950.

(*Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la décomposition d'une fonction 2 q fois dérivable à l'origine en produit infini de fonctions caractéristiques.* Note (*) de M. **Roger Cuppens**, présentée par M. René Garnier.

Devinatz [1] a démontré le théorème suivant :

*Si $f_1(t)$ et $f_2(t)$ sont deux fonctions caractéristiques vérifiant*

$$f(t) = f_1(t)\, f_2(t),$$

*où $f(t)$ est une fonction caractéristique $2q$ fois dérivable à l'origine, alors $f_j(t)$ $(j = 1, 2)$ est une fonction $2q$ fois dérivable sur tout l'axe réel.*

Laha et Lukacs [2] ont généralisé le résultat de Devinatz de la manière suivante :

*Si $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ sont des fonctions caractéristiques vérifiant*

$$(1) \qquad f(t) = \prod_{j=1}^{n} [f_j(t)]^{\alpha_j},$$

*où $f(t)$ est une fonction caractéristique $2q$ fois dérivable à l'origine et $\alpha_j > 0$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$, alors $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ est une fonction $2q$ fois dérivable sur tout l'axe réel.*

Nous nous proposons dans la présente Note de donner quelques extensions de ces résultats au cas où dans (1) le produit fini est remplacé par un produit infini.

Théorème 1. — *Si $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ est une suite dénombrable de fonctions caractéristiques vérifiant dans $0 < t < \delta$ l'équation*

$$(2) \qquad f_0(t) = \prod_{j=1}^{\infty} [f_j(t)]^{\alpha_j},$$

*où $f_0(t)$ est une fonction hermitienne, $2q$ fois dérivable à l'origine et $\alpha_j > \varepsilon_0 > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$, alors $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ est une fonction $2q$ fois dérivable sur tout l'axe réel.*

Théorème 2. — *Si $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$ est une suite dénombrable de fonctions caractéristiques vérifiant dans $0 < t < \delta$ l'équation*

$$(3) \qquad f_0(t) = \prod_{j=1}^{\infty} [f_j(t)]^{\alpha_j},$$

*où $f_0(t)$ est une fonction hermitienne, $2q$ fois dérivable à l'origine et $\alpha_j > 0$ $(j = 1, 2, \ldots)$ et si*

$$\lim_{j \to \infty} f_j(t) = 1$$

*uniformément dans $0 < t < \delta$, alors $f_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots)$ est une fonction $2q$ fois dérivable sur tout l'axe réel.*

La démonstration de ces deux théorèmes est identique et utilise les idées de Mamay ([3]).

Nous symétrisons les fonctions en posant

$$f_j(t)f_j(-t)=g_j(t) \qquad (j=0, 1, 2, \ldots)$$

et avons alors

$$(4) \qquad \prod_{j=1}^{\infty}[g_j(t)]^{\alpha_j}=g_0(t) \qquad (-\delta<t<\delta).$$

Nous démontrons le théorème pour les $g_j(t)$ [le théorème pour les $f_j(t)$ découle alors du théorème de Devinatz].

Lemme 1. — *$g''_j(t)$ existe quel que soit $t$ réel ($j=1, 2, \ldots$).*

En effet, de

$$g_j(t)=\int_{-\infty}^{\infty}\cos tx\, dG_j(x),$$

où $G_j(x)$ est la fonction de répartition associée à $g_j(t)$, de

$$g_0(t)=1-at^2+o(t^2) \qquad (t\to 0)$$

et de (4) nous déduisons l'inégalité

$$(5) \qquad \sum_{j=1}^{\infty}\alpha_j\int_{-\infty}^{\infty}x^2\, dG_j(x)\leq\frac{a\pi^2}{2}.$$

Lemme 2. — *On peut dériver (4) deux fois dans $-\delta_1<t<\delta_1$ (nous supposons $q>1$).*

Pour ceci, il suffit de dériver formellement le produit infini dans (4) une première fois, puis une seconde et de vérifier que les séries obtenues sont uniformément convergentes à cause de (4) et du fait que

$$(6) \qquad \frac{\prod_{k=1}^{\infty}[g_k(t)]^{\alpha_k}}{g_j(t)}\leq C$$

quel que soit $t$ réel. En fait, on peut supposer $C=1$, car dans le théorème 1 on peut supposer $\alpha_j>1$ et dans le théorème 2, ceci est vrai pour $j>N_0$ à cause de l'hypothèse (3) et pour $j=1, \ldots, N_0$ on peut supposer $\alpha_j>1$.

L'intervalle $]\delta_1, \delta_1[$ du lemme est alors celui où $g''_0(t)$ existe.

Nous procédons alors par récurrence en supposant que $g_j^{(2k)}(t)$ existe ($k<q$) et qu'on peut dériver (4) $2k$ fois dans un intervalle $-\delta_k<t<\delta_k$. Nous montrons alors que $g_j^{(2k+2)}(t)$ existe et que si $k+1<q$, nous pouvons dériver (4) $2k+2$ fois dans un intervalle $\delta_{k+1}<t<\delta_{k+1}$. Pour cela, nous écrivons

$$\frac{d^{2k}}{dt^{2k}}\pi[g_j(t)]^{\alpha_j}=S_1(t)+S_2(t)+S_3(t)=\frac{d^{2k}}{dt^{2k}}g_0(t),$$

où $S_1(t)$ contient les termes contenant une dérivée d'ordre $2q$, $S_2(t)$ les termes contenant des dérivées d'ordre impair et $S_3(t)$ les autres. Du fait que les limites de

$$\frac{S_2(t)-S_2(0)}{t^2}, \qquad \frac{S_3(t)-S_3(0)}{t^2}, \qquad \frac{g^{(2k)}(t)-g^{(2k)}(0)}{t^2}$$

existent et sont finies, on déduit que

$$\lim_{t\to 0}\frac{S_1(t)-S_1(0)}{t^2}$$

existe et est finie et ceci avec (6) démontre l'inégalité

$$(7)\qquad \sum_{j=1}^{\infty}\alpha_j\int_{-\infty}^{\infty}x^{2k+2}\,dG_j(x)\leqq K;$$

(7) entraîne immédiatement l'existence de $g_j^{(2k+2)}(t)$. L'autre conclusion découle immédiatement de (7) et des hypothèses de récurrence.

Nous pouvons généraliser quelque peu les résultats précédents de la manière suivante :

THÉORÈME 3. — *Le théorème 1 reste vrai si l'on suppose* (2) *vérifié seulement pour une suite* $\{t_k\}$ *des nombres réels tous différents,* $t_k\to 0$ *lorsque* $k\to\infty$ *et si l'on ajoute l'hypothèse il existe un nombre* $C>0$ *tel que* $f_j(t)>C$ $(j=1, 2, \ldots)$ *pour* $0<t<\delta$.

On a une proposition analogue pour le théorème 2.

La démonstration est identique à la précédente. Seul le lemme 2 doit être remplacé par le

LEMME 2'. — *Il existe une suite* $t_{1,k}$ *de nombres réels,* $t_{1,k}\to 0$ *lorsque* $k\to 0$ *telle que*

$$\frac{d^2}{dt^2}\prod_{j=1}^{\infty}[g_j(t)]^{\alpha_j}\Bigg|_{t=t_{1,k}}=g''_0(t_{1,k}).$$

La démonstration est identique à celle du lemme 2 pour la démonstration de l'existence de la dérivée seconde du produit infini. On obtient alors le lemme 2 en utilisant deux fois le théorème de Rolle.

Les hypothèses et conclusions de récurrence doivent être transformées de manière analogue.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) *Ann. Math. Stat.*, 30, 1959, p. 583-586.

(2) *Publ. Inst. Stat. Univ. Paris*, 11, 1962, p. 221-224.

(3) *Vestnik Lening Univ.*, 15, 1960, n° 1, p. 85 et 99.

ÉQUATIONS AUX DIFFÉRENCES. — *Extension des notions de points singuliers aux équations aux différences.* Note (*) de M. **Cristian Mira**, transmise par M. Charles Camichel.

En considérant un système « discret » dont le comportement est décrit par un système de deux équations du premier ordre aux différences, il est possible d'étendre les notions de points singuliers du cas continu en envisageant l'équivalent d'un plan de phase dont les axes de coordonnées sont les variables discrètes.

Soit le système de deux équations linéaires aux différences du premier ordre

$$(1)\qquad \begin{cases} x_{n+1} = ax_n + by_n, \\ y_{n+1} = cx_n + dy_n. \end{cases}$$

L'équation caractéristique de ce système est

$$(2)\qquad S^2 - (a+d)S + (ad - bc) = 0.$$

Le point d'équilibre est $x_n = y_n = 0$, ce point sera stable si les deux racines de (2) ont leur module inférieur à l'unité, il sera instable si une des racines a son module supérieur à l'unité.

Considérons le plan défini par les axes $x_n$, $y_n$, les trajectoires du système (1) seront formées par une suite de points correspondants aux instants $n = 0, 1, 2, \ldots$. La forme de ces trajectoires dépendra de la position des racines de (2) dans le plan complexe.

1. *Cas d'un nœud stable.* — Racines S réelles, de module inférieur à l'unité.

1.1. Les deux racines S sont positives. Nous appellerons le point singulier correspondant Nœud de type 1.

Exemple :

$$x_{n+1} = 0{,}5\,x_n, \qquad y_{n+1} = 0{,}3\,y_n,$$

une trajectoire est représentée sur la figure 1 avec pour conditions initiales $x_0 = 1$, $y_0 = 1$.

1.2. Les racines S sont des signes opposés. Le point singulier est appelé Nœud de type 2.

Exemples :

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= y_n \\ y_{n+1} &= 0{,}5\,x_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 2)};$$

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= -0{,}5\,x_n \\ y_{n+1} &= 0{,}3\,y_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 3)}.$$

1.3. Les racines S sont négatives. Le point singulier est appelé Nœud de type 3.

Exemple :

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= -0{,}5\,x_n \\ y_{n+1} &= -0{,}25\,y_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 4)}.$$

2. *Cas d'un nœud instable.* — Racines S réelles, de module supérieur à l'unité.

On retrouve les mêmes types de nœuds, mais les trajectoires s'éloignent de l'origine.

3. *Cas d'un col.* — Les racines sont réelles, l'une a un module supérieur à l'unité, l'autre un module inférieur à l'unité.

3.1. Les racines S sont positives. Le point singulier est appelé col de type 1.

Exemple :

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= 0,5\, x_n \\ y_{n+1} &= 2\, y_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 5).}$$

3.2. Les racines S ont des signes opposés. Le point singulier est appelé col de type 2.

Exemple :

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= \phantom{-}0,5\, x_n \\ y_{n+1} &= -2\, y_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 6).}$$

3.3. Les racines S sont négatives. Le point singulier est appelé col de type 3.

Exemple :

$$\left.\begin{aligned} x_{n+1} &= -0,5\, x_n \\ y_{n+1} &= -2\, y_n \end{aligned}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 7).}$$

3.4. L'équation caractéristique a une racine double $S = +1$. Nous appelons le point singulier correspondant col de type 4.

Exemple :

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= 1,5\, x_n - 0,5\, y_n, \\ y_{n+1} &= 0,5\, x_n + 0,5\, y_n. \end{aligned}$$

Une telle équation présente une série de points singuliers (d'équilibre) situés sur les bissectrices des 1[re] et 3[e] quadrants du plan. Les trajectoires sont parallèles à ces bissectrices (*fig.* 8).

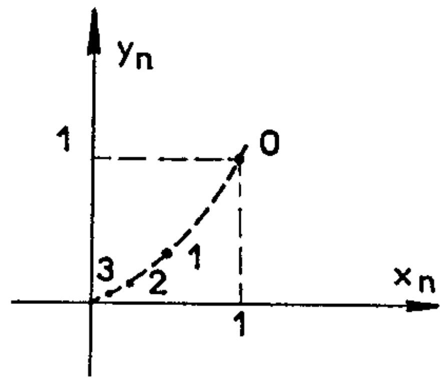
3.5. L'équation (2) a une racine double $S = -1$. Le point singulier est appelé col de type 5.

Exemple :

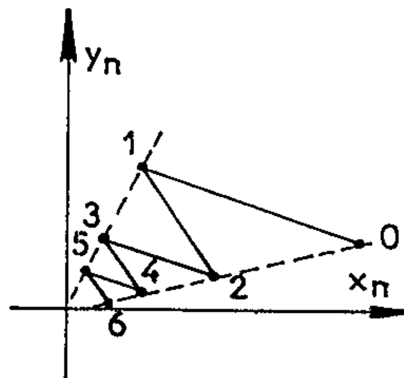
$$\begin{aligned} x_{n+1} &= -1,5\, x_n - 0,5\, y_n, \\ y_{n+1} &= +0,5\, x_n - 0,5\, y_n. \end{aligned}$$

Pour des conditions initiales situées sur la bissectrice des 2[e] et 4[e] quadrants du plan, on obtient une oscillation entre le point initial et son symétrique par rapport à l'origine.

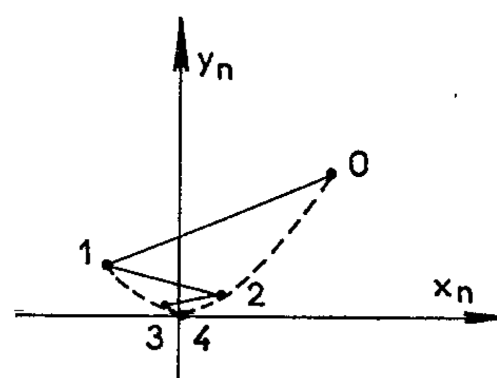
Pour des conditions initiales quelconques, on a une trajectoire du type représenté sur la figure 9.



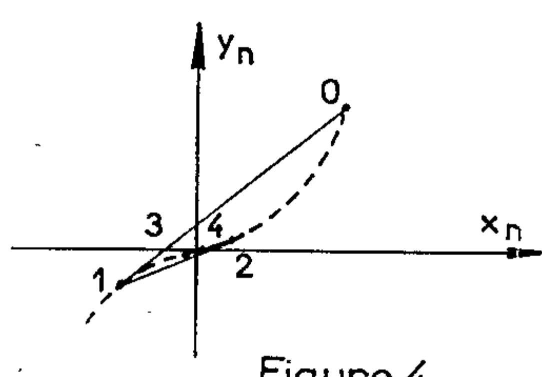

_ Figure.1 _



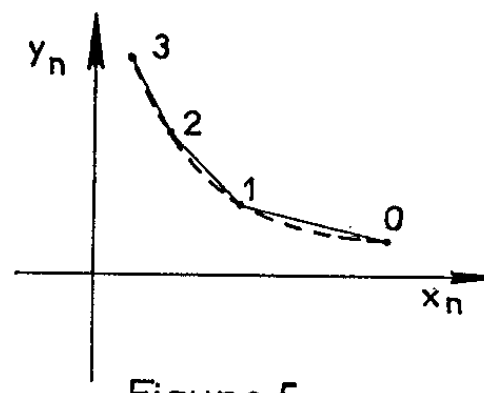

_ Figure.2 _



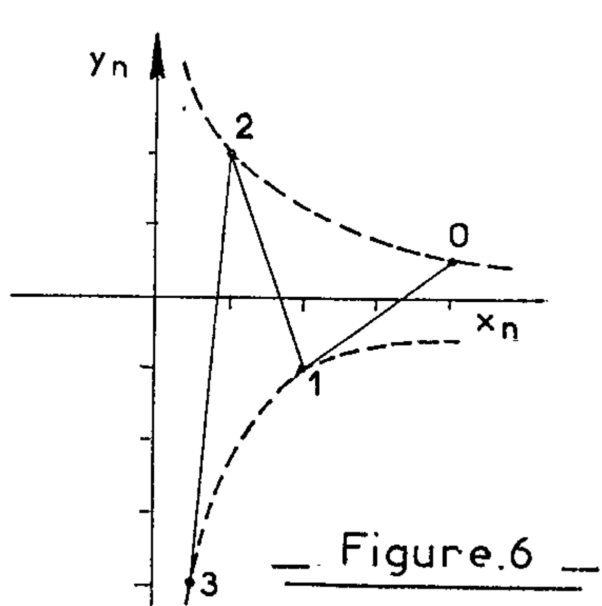

_ Figure.3 _



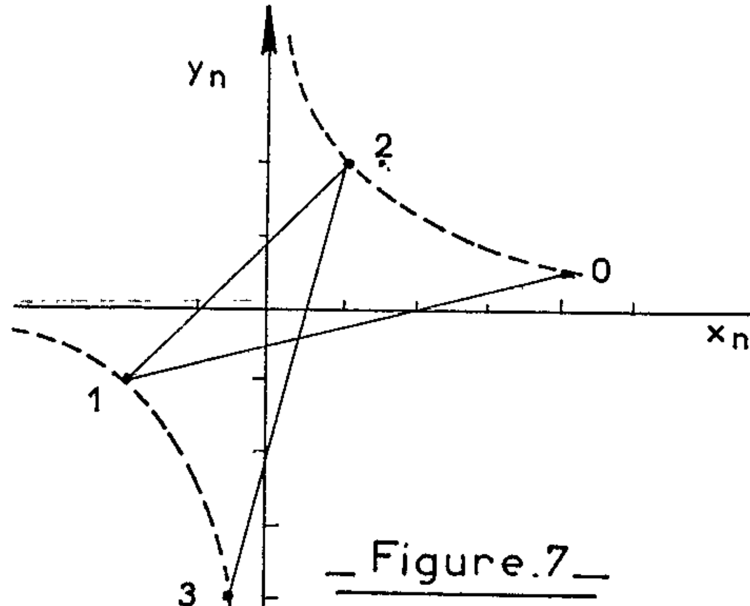

_ Figure.4 _



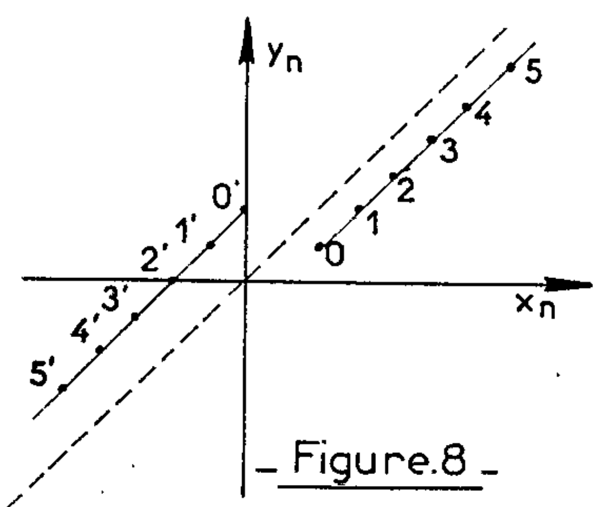

_ Figure.5 _



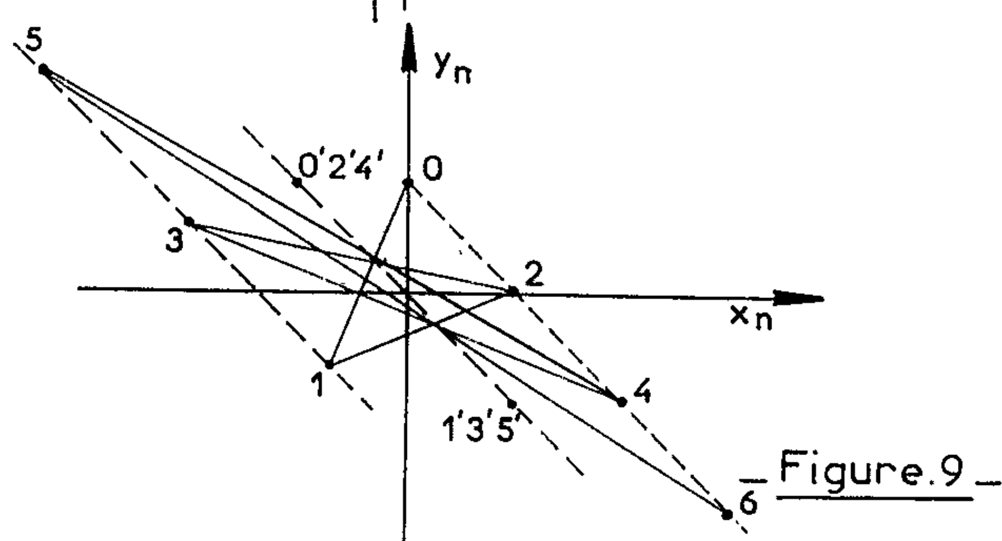

_ Figure.6 _



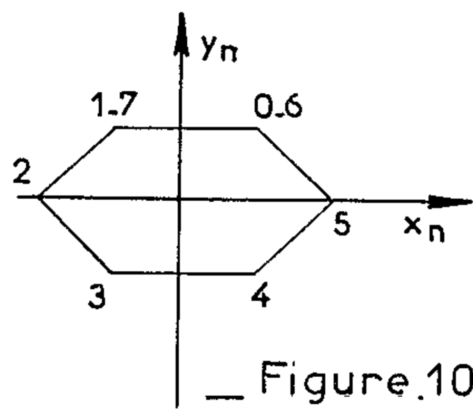

_ Figure.7 _



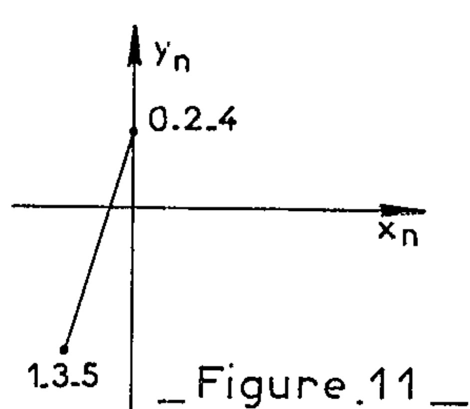

_ Figure.8 _



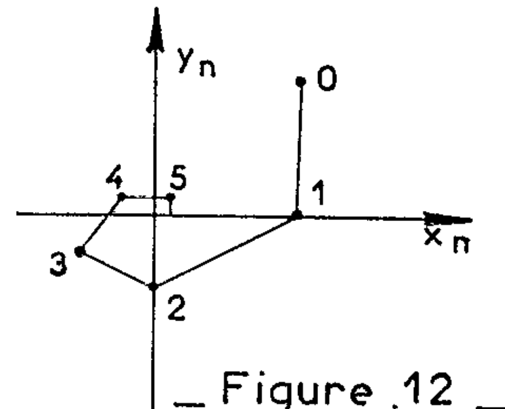

_ Figure.9 _




_ Figure.10 _




_ Figure.11 _




_ Figure .12 _

4. *Sommet. Les racines* S *ont leur module égal à* 1.

4.1. Sommet de type 1, les racines S sont complexes.

Exemple :

$$\left.\begin{array}{l} x_{n+1} = 0,5\,x_n - 1,5\,y_n \\ y_{n+1} = 0,5\,x_n + 0,5\,y_n \end{array}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 10).}$$

4.2. Sommet de type 2, les racines S sont réelles,

$$S_1 = +1, \qquad S_2 = -1.$$

Exemple :

$$x_{n+1} = 2\,x_n - y_n, \qquad y_{n+1} = 3\,x_n - 2\,y_n.$$

Pour des conditions initiales situées sur les bissectrices des 1^er^ et 4^e^ quadrants, on obtient une série de points d'équilibre singuliers. Pour des conditions initiales quelconques, la trajectoire a la forme de la figure 11.

5. *Foyer stable.* — Les deux racines S sont complexes, leur module est inférieur à l'unité.

Exemple :

$$\left.\begin{array}{l} x_{n+1} = y_n \\ y_{n+1} = -0,5\,x_n + 0,5\,y_n \end{array}\right\} \text{(Trajectoire de la figure 12).}$$

6. *Foyer instable.* — Les deux racines S sont complexes, une des racines S (ou les deux racines) a son module supérieur à l'unité.

On obtient une trajectoire identique, mais elle s'éloigne de l'origine.

(*) Séance du 8 avril 1963.

*(Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, E.N.S.E.E.H.T., Toulouse.)*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *La répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires.* Note (*) de M. **Silviu Guiasu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Obtention d'un théorème général sur la répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires, qui contient comme cas particulier le théorème classique de F. J. Anscombe, et qui d'autre part, dans le cas particulier des suites de sommes aléatoires de variables aléatoires indépendantes, identiquement distribuées, convenablement normées, nous donne le résultat de A. Rényi [6].

Dans ce travail, nous notons avec $\mathcal{L}^2(E, \mathcal{K}, P)$, l'ensemble des variables aléatoires de carré intégrable définies sur le champ de probabilité $\{E, \mathcal{K}, P\}$; (S, K), l'ensemble des variables aléatoires indépendantes dans le sens de Steinhaus-Kaç; $M_1$, $M_2$, les moments du premier ordre et du deuxième ordre; $P_B(A)$, la probabilité de l'événement $A \in \mathcal{K}$ conditionnée par l'événement $B \in \mathcal{K}$; $[q]$, la partie entière du nombre $q$; ...; $\xrightarrow{P}$, la convergence en probabilité; N, l'ensemble des nombres naturels.

Soit $(x_j)_{1 \leq j < \infty}$ une suite de variables aléatoires indépendantes, définies sur $\{E, \mathcal{K}, P\}$. H. Robbins [1], M. Loève [2] et R. L. Dobrouchine [3] ont examiné la répartition asymptotique pour les sommes aléatoires :

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_{N_n}$$

convenablement normées, où $N_n$ est, pour chaque $n$, une variable aléatoire avec des valeurs entières positives, définie sur $\{E, \mathcal{K}, P\}$, indépendante de la suite $(x_j)_{1 \leq j < \infty}$. Sans cette dernière restriction F. J. Anscombe [4], en 1952, a obtenu un théorème très important, le premier théorème général sur la répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires. Puis, A. Rényi [[5], [6]] a généralisé le théorème de F. J. Anscombe dans le cas particulier des sommes normées de variables aléatoires indépendantes, identiquement distribuées. Nous donnons un théorème général sur la répartition asymptotique pour les suites aléatoires de variables aléatoires, qui contient, comme cas particulier, le théorème de F. J. Anscombe, et qui, d'autre part, dans le cas particulier des suites de sommes aléatoires de variables aléatoires indépendantes, identiquement distribuées, convenablement normées nous donne le résultat de A. Rényi [6].

Théorème 1. — *Soit $(Y_n)_{1 \leq n < \infty}$ une suite de variables aléatoires définies sur le champ de probabilité $\{E, \mathcal{K}, P\}$, et $(N_n)_{1 \leq n < \infty}$ une suite de variables aléatoires, avec des valeurs entières positives, définies aussi sur $\{E, \mathcal{K}, P\}$. Soit $(w_n)_{1 \leq n < \infty}$ une suite de nombres positifs, $(n_r)_{1 \leq r < \infty}$ une suite de nombres entiers positifs qui tendent vers l'infini, $\theta$ un nombre réel et $\mathcal{F}(a)$ une fonction de distribution. Si nous avons les conditions suivantes :*

$$(C_1) \qquad \frac{N_r}{n_r} \xrightarrow[r \to \infty]{P} \lambda,$$

*où $\lambda$ est une variable aléatoire positive sur* $\{E, \mathcal{K}, P\}$ *avec les valeurs discrètes :* $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$.

($C_2$) *Pour tous les points de continuité de* $\mathcal{F}(a)$ *:*

$$\lim_{n \to \infty} P_{A_k} \{\xi \mid Y_n(\xi) - \theta \leq a w_n\} = \mathcal{F}(a)$$

*pour toutes les valeurs* $k$ ($k = 1, 2, \ldots$), *pour lesquelles* $P(A_k) > 0$, *où*

$$A_k = \{\xi \mid \lambda(\xi) = \lambda_k\}.$$

($C_3$) *Pour chaque* $\varepsilon > 0$ *et* $\eta > 0$ *il existe un nombre naturel* $n_0(\varepsilon, \eta)$ *et un nombre petit* $c(\varepsilon, \eta) > 0$, *de telle sorte que, pour* $n \geq n_0(\varepsilon, \eta)$, *nous ayons :*

$$P\Big(\bigcup_{k=1}^{\infty} \bigcup_{m \in J_{k,n}} \{\xi \mid |Y_m(\xi) - Y_{[n\lambda_k]}(\xi)| \geq \varepsilon w_{[n\lambda_k]}\} \cap \{\xi \mid \lambda(\xi) = \lambda_k\}\Big) < \eta,$$

*où l'intervalle*

$$J_{k,n} = \big][n\lambda_k] - cn, [n\lambda_k] + cn\big[ \cap N.$$

*Alors, pour tous les points de continuité de* $\mathcal{F}(a)$, *nous avons*

$$\lim_{r \to \infty} P\{\xi \mid Y_{N_r}(\xi) - \theta \leq a w_{[n_r\lambda]}\} = \mathcal{F}(a).$$

Corollaire. — *Si nous avons encore une condition*

($C_4$) $$\frac{w_{[n_r\lambda]}}{w_{N_r}} \xrightarrow[r \to \infty]{P} 1.$$

*Alors, nous avons le résultat plus général :*

$$\lim_{r \to \infty} P\{\xi \mid Y_{N_r}(\xi) - \theta \leq a w_{N_r}\} = \mathcal{F}(a)$$

*pour tous les points de continuité de* $\mathcal{F}(a)$.

*Remarque.* — Si $\lambda(\xi) \equiv 1$, les conditions ($C_1$), ($C_2$), ($C_3$) deviennent les conditions classiques de F. J. Anscombe (¹).

*Cas particulier.* — Soit une suite de variables aléatoires $(x_j)_{1 \leq j < \infty}$ avec les conditions :

(1) $$(x_j)_{1 \leq j < \infty} \subset \mathcal{L}^2(E, \mathcal{K}, P); \quad (x_j)_{1 \leq j < \infty} \in (SK)$$

(2) $$M_1(x_j) = 0, \quad M_2(x_j) = 1 \quad (1 \leq j < \infty),$$

(3) $$P\{\xi \mid x_j(\xi) < a\} = F(a) \quad (1 \leq j < \infty).$$

Nous considérons les particularisations suivantes :

— la suite $(Y_n)_{1 \leq n < \infty}$ avec le terme général, $Y_n = x_1 + x_2 + \ldots + x_n$,

— la suite $(w_n)_{1 \leq n < \infty}$ avec le terme général $w_n = \sqrt{n}$ [la condition ($C_4$) est évidemment vraie si la condition ($C_1$) est satisfaite];

— la suite $(n_r)_{1 \leq r < \infty}$ comme la suite des nombres naturels $n_r = r$;

— $\theta = 0$;

— $\mathcal{F}(a)$ la distribution normale

$$\mathcal{F}(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a} e^{-\frac{u^2}{2}} du.$$

THÉORÈME 2. — *Si nous avons la suite de variables aléatoires* $(x_j)_{1 \leq j < \infty}$ *avec les conditions* (1), (2), (3), *la suite* $(Y_n)_{1 \leq n < \infty}$ *définie plus haut, satisfait la condition* ($C_3$).

Dans le travail [7] A. Renyi a démontré que (avec nos notations) :

$$\lim_{n \to \infty} P_B \{ \xi \mid Y_n(\xi) < a\sqrt{n} \} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a} e^{-\frac{u^2}{2}} du$$

pour tous les événements $B \in \mathcal{K}$, $P(B) > 0$ [la propriété « strongly mixing » de la suite $(Y_n/\sqrt{n})_{1 \leq n < \infty}$]. Alors, la condition ($C_2$), dans ce cas particulier, est évidemment satisfaite, et après les théorèmes 1 et 2, nous avons le résultat suivant : la condition ($C_1$) seule, implique

$$\lim_{n \to \infty} P \{ \xi \mid Y_{N_n}(\xi) < a\sqrt{N_n} \} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a} e^{-\frac{u^2}{2}} du.$$

Les démonstrations seront données en [8].

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) H. ROBBINS, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 54, 1948, p. 1151-1161.

(2) M. LOEVE, *Probability theory*, New-York, 1955.

(3) R. L. DOBROUCHINE, *Ouspeni Mat. Naouk.* (en russe), 10, 1955, p. 157-159.

(4) F. J. ANSCOMBE, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 48, 1952, p. 600-607.

(5) A. RÉNYI, *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1957, p. 193-199.

(6) A. RÉNYI, *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 11, 1960, p. 97-102.

(7) A. RÉNYI, *Acta Math. Acad. Sc. Hung.*, 9, 1958, p. 215-228.

(8) S. GUIASU, *Rev. Math. pures et appl.*, Bucarest, 8, 1963.

(*Institut de Mathématiques,*
47, *rue M. Eminescu, Bucarest, Roumanie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Extension des conditions suffisantes pour la construction de fonctions aléatoires normales, presque sûrement continues, possédant une covariance donnée.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Nous avons prouvé antérieurement qu'étant donnée une covariance $\Gamma(t, s)$ continue sur $[a, b] \times [a, b]$ telle que

$$(1) \qquad \gamma(t+h, t) = \Gamma(t+h, t+h) - 2\Gamma(t+h, t) + \Gamma(t, t) \leqq \varphi[|h|]$$

[où $\varphi(|h|) = A|h|^{2\alpha}$, $0 < \alpha \leqq 1$], il était possible de construire une fonction aléatoire normale, p. s. continue (1) et même p. s. lipschitzienne (2) sur $[a, b]$, d'e. m. nulle, de covariance $\Gamma(t, s)$; $\varphi[|h|]$ étant un majorant du module de continuité de $\Gamma(t, s)$ sur $[a, b] \times [a, b]$, nous nous proposons d'étendre le résultat relatif à la continuité p. s. en remplaçant dans la condition (1) $|h|^{2\alpha}$ par $[1 + |\log|h||]^{-1-\varepsilon}$, $\varepsilon > 0$.

Nous nous limiterons au cas de $C_0[0, 1]$, l'extension à $C[a, b]$ étant immédiate. Dans notre démonstration nous nous appuyons sur deux propositions dont la démonstration, d'ailleurs très élémentaire, paraîtra dans une autre publication. On trouvera ces propositions au paragraphe 1.

1. Proposition 1. — *a. Étant donné un espace de Banach $\mathfrak{X}$, à base monotone* (3) $(e_i)$, *pour que la suite de sommes partielles $x_n = \sum_1^n \eta_i e_i$ converge fortement, il faut et il suffit qu'il existe une sous-suite $x_{n_1}, x_{n_2}, \ldots, x_{n_k}, \ldots$ ($n_k \uparrow +\infty$ quand $k \uparrow +\infty$), fortement convergente.*

*b. En particulier :*

$$(2) \qquad \sum_{k=1}^{\infty} \| x_{n_{k+1}} - x_{n_k} \| < +\infty \quad \Rightarrow \quad \sum_1^{\infty} \eta_n e_n \quad \textit{converge fortement.}$$

Proposition 2. — *a. Soient m v. a. $X_j(\omega) \in L(\Omega)$, $j = 1, 2, \ldots, m$ et $Z(\omega) = \sup_{1 \leqq j \leqq m} |X_j(\omega)|$; alors, posant*

$$C_j = \{\omega ; |X_j(\omega)| > c\},$$

*on a pour tout $c \geqq 0$ :*

$$(3) \qquad E[Z(\omega)] \leqq c + m \sup_{1 \leqq j \leqq m} E\big[|X_j(\omega)| \big| C_j\big].$$

*b. Si de plus, les v. a. $X_j(\omega)$ sont normales, d'e. m. nulles, de variances respectives $\sigma_j^2$, posant $s_m = \sup_j \sigma_j$, il vient*

$$(4) \qquad E[Z(\omega)] \leqq s_m \sqrt{2} \left[ (\operatorname{Log} m)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right] \leqq 2 s_m \sqrt{2} [\operatorname{Log}(m+1)]^{\frac{1}{2}}.$$

2. L'espace de Banach $C_0[0, 1]$ est à base monotone $e_i(t)$, les $e_i(t)$ désignant les fonctions triangulaires ([4]).

Dans la proposition 1, il est alors possible de choisir une suite $n_k = 2^{qk}$; nous choisirons ici la sous-suite de sommes partielles $y^{(r)} = x_n(t)$ où $n = 2^{qr} - 1$, $r$ étant un entier $\geqq 1$. Posant alors

$$B_q^{(r)} = \| y_q^{(r)} - y_{q-1}^{(r)} \|$$

et

$$y_0^{(r)} = 0,$$

il découle de la proposition 1 *b*, que :

LEMME 2.1 :

$$\sum_{q=1}^{+\infty} B_q^{(r)} < +\infty \quad \textit{pour un } r \geqq 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{n=1}^{+\infty} \eta_n e_n(t) \in C_0[0, 1].$$

Posons, pour simplifier, les notations

$$\rho_q^{(r)} = 2^{(q-1)r}$$

et

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_q^{(r)} = \sup\limits_{0 \leq p < \rho_q^{(r)}} \left| x\left(\dfrac{p}{\rho_q^{(r)}} + \dfrac{l}{\rho_{q+1}^{(r)}}\right) - x\left(\dfrac{p}{\rho_q^{(r)}}\right) \right|, \\ \qquad l = 1, 2, \ldots, \dfrac{\rho_{q+1}^{(r)}}{\rho_q^{(r)}}, \end{array} \right.$$

on montre alors facilement que :

LEMME 2.2 : $B_q^{(r)} \leqq 2A_q^{(r)}$.

Il résulte donc des lemmes 2.1 et 2.2 que :

LEMME 2.3 :

$$(a) \qquad \sum_{q=1}^{+\infty} A_q^{(r)} < +\infty \quad \Rightarrow \quad x(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} \eta_n e_n(t) \in C_0[0, 1];$$

$$(b) \qquad \| x(t) \| \leqq \sum_{q=1}^{+\infty} B_q^{(r)} \leqq 2 \sum_{q=1}^{+\infty} A_q^{(r)}.$$

THÉORÈME 2.4. — *Étant donnée une suite de v. a.* $\eta_n(\omega) \in L(\Omega)$ :

$$(a) \qquad \sum_{q=1}^{+\infty} E[A_q^{(r)}(\omega)] < +\infty \quad \Rightarrow \quad x(t, \omega) \in C_0[0, 1] \ \text{p. s.};$$

$$(b) \qquad E \| x(t, \omega) \| \leqq 2 \sum_{q=1}^{+\infty} E[A_q^{(r)}(\omega)].$$

Nous concluerons ce paragraphe en remarquant que cette méthode de groupement des sommes partielles généralise celle donnée par M. Kampé de Fériet ([5]) dans son Mémoire. Il y était en effet prouvé que la condition

$$\sum_{q=1}^{+\infty} B_q < +\infty \quad \left( \text{ou équivalemment } ({}^{6}) \sum_{q=1}^{+\infty} A_q < +\infty \right)$$

impliquait la *convergence absolue et uniforme* de la série de Schauder; $B_q$ n'était autre que la quantité $B_q^{(1)}$ de notre notation, car

$$B_q = \sup_{n \in N_q} |\eta_n| = \| x_{2^q-1}(t) - x_{2^{q-1}-1}(t) \| = \left\| \sum_{n \in N_q} \eta_n e_n(t) \right\|$$

étant donné que pour $t$ fixé et $n \in N_q$, une seule au plus des fonctions $e_n(t)$ est non nulle. Notre méthode a consisté à grouper non pas les indices $n \in N_q$, mais ceux $\in \cup N_i$ où $(q-1)^r < i \leq q^r$, soit un nombre variable de subdivisions dyadiques, nombre croissant avec $q$.

On remarquera que $A_q^{(r)}$ est le supremum de $2^{q^r}$ termes.

3. Dans ce qui suit, $\Gamma(t, s)$ désigne une covariance continue sur $[0, 1] \times [0, 1]$, nulle sur la frontière.

A partir de ses valeurs $\Gamma(t_n, t_m)$ sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$, nous pouvons définir sur $\mathcal{D}$ la suite de v. a. n., d'e. m. nulles, $x(t_n, \omega)$, telles que

$$E[x(t_n, \omega)\, x(t_m, \omega)] = \Gamma(t_n, t_m).$$

Posant alors

$$\eta_n(\omega) = x\left(\frac{2p+1}{2^q}, \omega\right) - \frac{1}{2}\left[x\left(\frac{p}{2^{q-1}}, \omega\right) + x\left(\frac{p+1}{2^{q-1}}, \omega\right)\right],$$

on obtient le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — $\Gamma(t, s)$ *vérifiant la condition* (1), *où* $\varphi(|h|)$ *est une fonction non négative et non décroissante telle que*

$$\sum_{q=1}^{+\infty} q^{\frac{r}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{\rho_q^{(r)}}\right) < \infty, \tag{6}$$

*la fonction aléatoire normale* $x(t, \omega) = \sum_{n=1}^{+\infty} \eta_n(\omega)\, e_n(t)$ *est p. s. continue, d'e. m. nulle, de covariance* $\Gamma(t, s)$. *Elle vérifie, en outre, l'inégalité*

$$E\| x(t, \omega) \| \leq 2 \sum_{q=1}^{+\infty} E[A_q^{(r)}(\omega)] \leq C \sum_{q=1}^{+\infty} q^{\frac{r}{2}} \sigma_q^{(r)} < \infty, \tag{7}$$

*où* C *est une constante numérique et*

$$[\sigma_q^{(r)}]^2 = \sup \gamma\left[\frac{p}{\rho_q^{(r)}} + \frac{l}{\rho_{q+1}^{(r)}}, \frac{p}{\rho_q^{(r)}}\right], \tag{8}$$

*l et p étant définis en* (5).

Pour prouver ce théorème, il suffit de remarquer que l'inégalité (4), jointe aux hypothèses (1) et (6), permet de vérifier les hypothèses du théorème 2.4. La fonction aléatoire $x(t, \omega)$ étant ainsi p. s. continue, admet une covariance continue (A, § 5, théorème 2) coïncidant sur $\mathcal{D} \times \mathcal{D}$ avec $\Gamma(t, s)$, donc partout.

Nous conclurons par quelques remarques :

Tout d'abord, on vérifie facilement en choisissant $r$ suffisamment grand dans (6) que le théorème 3 est vérifié si

$$\varphi(|h|) \leq A[1 + |\log|h||]^{-1-\varepsilon}$$

On vérifie de plus en choisissant $r = 1$, donc en demeurant dans le cadre de la démonstration de M. Kampé de Fériet, que le théorème 3 est vérifié si

$$\varphi(|h|) \leq A[1 + |\log|h||]^{-3-\varepsilon};$$

alors la méthode choisie permet, dans ce cas, de conclure à la convergence *absolue* et uniforme p. s. de la série de Schauder.

Remarquons enfin qu'on ne peut affirmer en général que $\Gamma(t, s)$ s'exprime sous la forme d'une série absolument et uniformément convergente [A, § 5, théorème 2]

$$\Gamma(t, s) = \sum_{m,n=1}^{+\infty} \gamma_{m,n} e_m(t)\, e_n(s),$$

où

$$\gamma_{m,n} = E[\eta_m(\omega)\, \eta_n(\omega)],$$

on vérifie cependant facilement qu'il en est bien ainsi si

$$\varphi[|h|] \leq A[1 + |\log|h||]^{-2-\varepsilon}.$$

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) J. Delporte, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3115. Cette Note est ici désignée par [A]. Nous y renvoyons pour les abréviations utilisées ici : v. a., v. a. n., p. s., etc.

(2) J. Delporte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2765.

(3) On trouvera la définition d'une base monotone dans : Mahlon M. Day, *Normed Linear Spaces*, Springer Verlag, Berlin, 1962, p. 67.

(4) Nous avons rétabli la démonstration classique du fait que $C_0$ [0, 1] est à base monotone dans notre Note : *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1914.

(5) J. Kampé de Fériet, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 119-163; nous y renvoyons pour les résultats généraux relatifs à la base de Schauder.

(6) J. Kampé de Fériet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2334.

MÉCANIQUE DES MILIEUX CONTINUS. — *Capillarité interne en mécanique des milieux continus.* Note (*) de M. **Pierre Casal**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un milieu est dit capillaire si les efforts dépendent des dérivées de la déformation par rapport à l'espace. Ces efforts s'expriment alors non seulement par une contrainte mais par une action en surface supplémentaire. Pour un milieu conservatif, isotrope, élastique et capillaire, l'énergie interne dépend de huit coefficients, y compris les deux coefficients de Lamé.

Pour étudier les efforts intérieurs les plus généraux auxquels peut être soumis un milieu *conservatif*, nous partirons du fait que ce milieu possède une *énergie potentielle interne* E ne dépendant que de sa *position*. Cette position est repérée, à partir d'une position de référence, par une fonction F : une molécule, située en $M_0$ dans la position de référence, est en M dans la position actuelle et $M = F(M_0)$.

On admet (principe de localisation de l'énergie) que E possède en tout point $M_0$ une densité $\alpha(M_0)$ qui ne dépend que des valeurs de F et de ses dérivées en $M_0$ :

$$(1)\qquad \alpha(M_0) = \Phi(F(M_0),\ F'(M_0),\ F''(M_0),\ \ldots).$$

Comme E doit être invariant par tout déplacement d'ensemble du milieu (déplacement solide), $\alpha$ ne dépend pas de $F(M_0)$ mais seulement des dérivées de F par l'intermédiaire des invariants suivants :

$$(2)\qquad \varepsilon_{ij} = F_{k.i}F_{k.j};\qquad \eta_{ijk} = F_{h.i}F_{h.jk};\qquad \zeta_{ijkl} = F_{m.ij}F_{m.kl};\qquad \ldots.$$

[où $F_k$ ($k = 1, 2, 3$) sont les composantes de F en axes rectangulaires; $F_{k.i}$ est noté pour $\partial_i F_k$]. Soit

$$(3)\qquad \alpha(M_0) = \Psi(\varepsilon_{ij},\ \eta_{ijk},\ \zeta_{ijkl},\ \ldots).$$

Cette fonction détermine entièrement les propriétés mécaniques d'un milieu conservatif. Seuls les milieux *élastiques*, où $\alpha$ ne dépend que des $\varepsilon$, ont été étudiés. Nous examinons ici l'influence des termes en $\eta$.

Notons d'abord que les $\eta_{ijk}$ peuvent s'exprimer en fonction des $\varepsilon_{ij.k}$, dérivées des $\varepsilon_{ij}$, et réciproquement. En effet :

$$(4)\qquad 2\eta_{ijk} = \varepsilon_{ij.k} + \varepsilon_{ik.j} - \varepsilon_{jk.i}\qquad \text{et}\qquad \varepsilon_{ij.k} = \eta_{ijk} + \eta_{jik}.$$

Considérons donc un milieu, que nous dirons *élastique* et *capillaire*, dont l'énergie interne est fonction de la déformation ($\varepsilon_{ij}$) et de la « *surdéformation* » ($\varepsilon_{ij.k}$) :

$$(5)\qquad \alpha(M_0) = f(\varepsilon_{ij},\ \varepsilon_{ij.k}).$$

Soit une portion S du milieu, occupant un volume $\Omega$ limité par une surface $\Sigma$. Soit $\Omega_0$ et $\Sigma_0$ les volume et surface correspondants dans la

position de référence. L'énergie de S est

(6) $$E = \iiint_{\Omega_0} \alpha(M_0)\, d\omega_0.$$

Donnons à la position F du milieu une variation $\delta F$. Il en résulte une variation $\delta E$ de l'énergie qui, après intégrations par parties et ramenée à des intégrales portant sur la position actuelle, se met sous la forme

(7) $$\delta E = -\iiint_{\Omega} Q_{ij.i}\, \delta M_j\, d\omega + \iint_{\Sigma} Q_{ij} n_j\, \delta M_j\, d\sigma + \iint_{\Sigma} C_{ijk} n_k\, \delta\varepsilon_{ij}\, d\sigma,$$

avec

(8) $$Q_{ij} = \text{partie symétrique de } \frac{2}{\text{dét}(F_{l.j})}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_{rs}} - \partial_k \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_{rs.k}}\right) F_{l.r} F_{s.j}$$

et

(9) $$C_{ijk} = \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_{ij.r}} F_{k.r}.$$

Dans l'expression (7) de $\delta E$, les deux premiers termes sont de type classique ($Q_{ij}$ est une contrainte) mais non le troisième. Comme $-\delta E$ mesure le travail des efforts intérieurs, (7) montre que ceux-ci sont constitués :

— d'une part, par une force $Q_{ij.i}$ par unité de volume et une tension $-Q_{ij} n_i$ par unité de surface;

— d'autre part, par un effort superficiel, de nature différente, qui ne peut s'exprimer par des forces puisque le travail qu'il produit, $C_{ijk} n_k \delta\varepsilon_{ij}$, n'est pas une fonctionnelle du *déplacement* $\delta M$ mais de la *variation* $\delta\varepsilon$ *de la déformation*. Ce travail, par exemple, n'est pas nul pour un déplacement du milieu laissant immobiles les molécules de la surface $\Sigma$.

Ainsi de part et d'autre d'une surface, le contact entre deux parties du milieu n'est pas localement de même nature qu'un contact entre deux solides. Faire l'hypothèse qu'ils sont de même nature, comme en théorie classique des milieux continus, c'est s'interdire l'étude des phénomènes de capillarité, plus fins que ceux de l'élasticité.

*Théorie linéarisée. Cas d'un milieu isotrope.* — En théorie linéarisée, si nous supposons que la position de référence est une position d'équilibre stable, $\alpha$ est une forme quadratique positive des six composantes $e_{ij}$ de la déformation et des 18 composantes $e_{ij.k}$ de la surdéformation et dépend de 300 coefficients dont les 21 coefficients d'élasticité. (Il s'agit ici de la déformation proprement dite : $2e_{ij} = u_{i.j} + u_{j.i}$ où les $u_i$ sont les composantes de la flèche $\overrightarrow{M_0 M}$.)

L'isotropie ramène ce nombre à 8 : $\alpha$ est une combinaison linéaire des huit invariants indépendants qu'on peut former :

(10) $$\alpha = \sum_{l=1}^{8} c_l \alpha_l,$$

avec

$$\alpha_1 = \frac{1}{2}[e_{ll}]^2, \qquad \alpha_2 = e_{ij}e_{ij}, \qquad \alpha_3 = [ijk]e_{im}e_{mj.k}, \qquad \alpha_4 = e_{ll.j}e_{kk.j}$$

$$\alpha_5 = e_{ij.i}e_{kk.j}, \qquad \alpha_6 = e_{ij.i}e_{kj.k}, \qquad \alpha_7 = e_{ij.k}e_{ij.k}, \qquad \alpha_8 = e_{ij.k}e_{jk.i}$$

(avec $[ijk] = \pm 1$ suivant que $ijk$ est une permutation paire ou impaire de 123).

$c_1$ et $c_2$ sont les coefficients $\lambda$ et $\mu$ de Lamé et ont la dimension d'une tension. L étant une longueur, $c_2/c_1$, $c_3/Lc_1$ et $c_i/L^2c_1$ pour $i = 4, 5, 6, 7$ et 8 sont sans dimension. Il s'ensuit que si L fixe les dimensions du corps étudié, les influences de l'élasticité et de la capillarité se manifestant par l'intermédiaire de ces nombres sans dimension, l'influence de la capillarité est d'autant plus faible que le corps est plus grand.

Nous indiquerons dans une étude géométrique ultérieure les inégalités vérifiées par les coefficients $c_i$ du fait que $\alpha$ est positif.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mouvement secondaire d'un fluide non newtonien compris entre deux sphères concentriques tournant autour d'un axe.* Note (*) de M. **Prabhu L. Bhatnagar** et M^lle **Ganjam K. Rajeswari**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Bhatnagar et Rathna [1] ont récemment étudié le mouvement secondaire entre deux cônes coaxiaux en rotation pour un fluide non newtonien dont l'équation constitutive est

$$T = -pI + \Phi_1 A + \Phi_2 B + \Phi_3 A^2,$$

où $\Phi_1$, $\Phi_2$ et $\Phi_3$ sont respectivement les coefficients de viscosité newtonienne, de viscoélasticité et de viscosité transversale; T est le tenseur des efforts, le tenseur A, de composantes

$$A_{ij} = u_{i,j} + u_{j,i},$$

est le tenseur des vitesses de déformation et le tenseur B, de composantes

$$B_{ij} = a_{i,j} + a_{j,i} + v_{m,i} v^m_{,j} + v_{m,j} v^m_{,i},$$

est le tenseur gradient de l'accélération; les auteurs précités tiennent compte des termes d'inertie dans l'approximation d'Oseen et ils supposent petits les effets de la viscosité transversale et de la viscoélasticité. Dans la Note présente, nous nous proposons de discuter sous les mêmes hypothèses le mouvement secondaire entre deux sphères concentriques qui tournent autour d'un axe commun. Le but de notre étude est de voir comment le mouvement décrit par Haberman [2] pour un fluide newtonien est modifié quand on suppose que le fluide est non newtonien.

Désignons par $a$ et $ka$ ($0 < k < 1$) les rayons des sphères extérieure et intérieure, par $\Omega$ et $m\Omega$ leurs vitesses angulaires et définissons les paramètres S et K par les relations

$$S = \frac{\Phi_3 \Omega}{\Phi_1}, \qquad K = \frac{\Phi_2 \Omega}{\Phi_1}.$$

Nous utilisons les coordonnées polaires sphériques $r$ (rayon vecteur mesuré à partir du centre commun des sphères), $\vartheta$ (angle polaire mesuré à partir de l'axe de rotation) et $\Phi$ (angle azimuthal mesuré à partir d'un plan méridien). Nous obtenons pour le mouvement primaire et le mouvement secondaire les résultats qui suivent.

*a. Mouvement primaire* (on suppose nulles les contributions des termes d'inertie, de la viscosité transversale et de la viscoélasticité). — Les composantes de la vitesse dans ce mouvement sont données par les relations

$$u = 0, \qquad v = 0, \qquad w = r \sin\vartheta \left(c + \frac{b}{r^3}\right),$$

où l'on a

$$b = \frac{(m-1)k^3}{1-k^3}, \qquad c = \frac{1-mk^3}{1-k^3}.$$

Les lignes de courant sont des cercles concentriques ayant leurs centres sur l'axe de rotation et le fluide qui est en contact avec les deux sphères y adhère.

*b. Mouvement secondaire dans le plan méridien* (on tient compte des termes d'inertie et des premières puissances de S et K). — On a ici

$$u = -\frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\psi_\vartheta, \qquad v = \frac{1}{r\sin\vartheta}\psi_r,$$

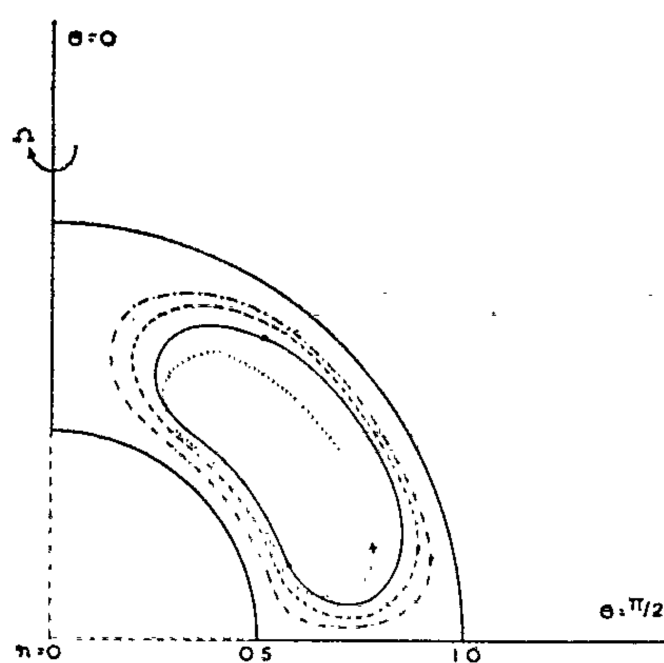


Fig. 1. — Comparaison des lignes de courant typiques ($\psi = \pm$ 0,0001) du mouvement secondaire d'un fluide visco- non élastique ($m$ = 0, R = 5).

| | |
|---|---|
| ——————— | S = 0; |
| - - - - - - - - | S = 0,1; |
| -·-·-·-·-·- | S = 0,3; |
| .............. | S = — 0,3. |

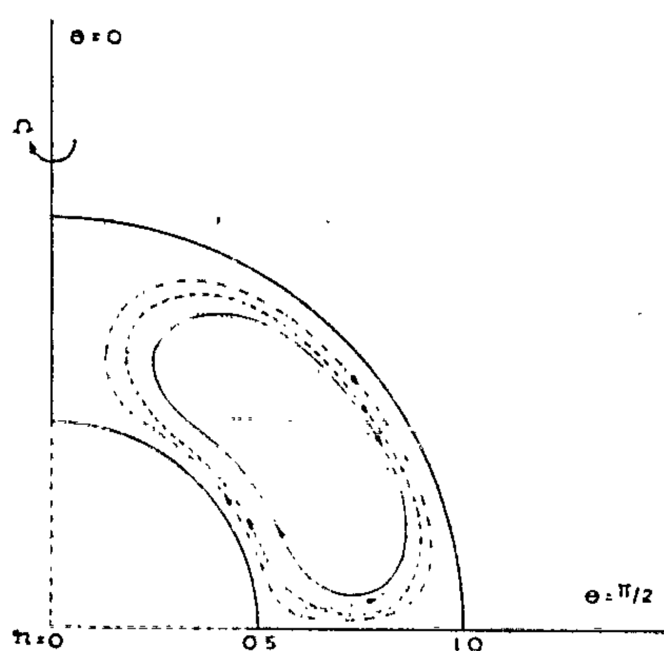


Fig. 2. — Comparaison des lignes de courant typiques ($\psi = \pm$ 0,0001) du mouvement secondaire d'un fluide viscoélastique ($m$ = 0, R = 5).

| | |
|---|---|
| ——————— | K = 0; |
| - - - - - - - - | K = + 0,1; |
| ·-·-·-·-·-·- | K = + 0,3; |
| .............. | K = — 0,3. |

où la fonction de courant $\psi$ est donnée par la relation suivante :

$$\psi = \frac{1}{2}\sin^2\vartheta\cos\vartheta\Big[G_1 r^3 + \frac{G_2}{r^2} + G_3 r^5 + G_4 + R\Big(\frac{bc}{2}r^2 - \frac{b^2}{2r}\Big) - \frac{2b^2 S}{r^3} + K\Big(-\frac{73}{36}\frac{b^2}{r^3} + \frac{2c^2}{15}r^3\ln r - \frac{4}{15}bc\ln r\Big)\Big].$$

Nous ne reproduisons pas les expressions des constantes $G_i$ qui dépendent linéairement des paramètres S, K et du nombre de Reynolds $R = a^2 \Omega \rho / \Phi_1$. On obtient les résultats suivants :

1. Il existe des valeurs critiques $S_0$ et $K_0$ telles que quand $S < S_0$ et $K < K_0$, le mouvement secondaire est analogue au mouvement secondaire décrit par Haberman [2] pour un fluide newtonien : dans ce

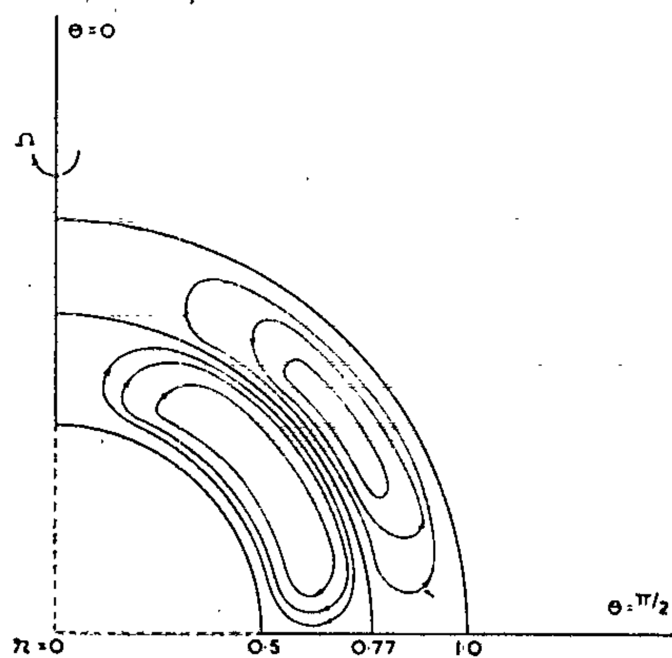



Fig. 3. — Lignes de courant du mouvement secondaire pour ne valeur critique de S (S = 0,095) ($m$ = 8, R = 5).

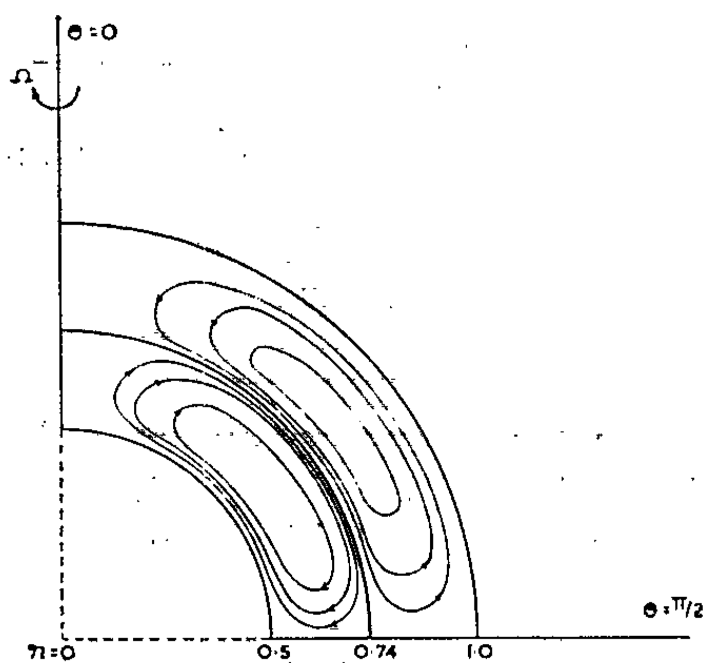



Fig. 4. — Lignes de courant du mouvement secondaire pour une valeur critique de K (K = 0,095) ($m$ = 8, R = 5).

mouvement, les lignes de courant sont des courbes fermées dans chacun des quatre quadrants délimités dans le domaine annulaire par l'axe de rotation et l'équateur, les sens de parcours étant opposés dans deux quadrants adjacents.

2. Quand les paramètres S et K prennent des valeurs légèrement supérieures, chaque quadrant se divise en deux régions, les lignes de courant étant dans chaque région des courbes fermées, avec des sens de parcours opposés.

3. Si l'on augmente encore S ou K, la ligne de courant qui sépare les deux régions se déplace vers la sphère extérieure et finalement le sens de parcours sur les courbes fermées est inversé.

Le fractionnement et l'inversion du mouvement distinguent le fluide non newtonien du fluide newtonien. De plus, en déterminant la surface de séparation entre les deux régions dans un dispositif expérimental donné, on peut déterminer les valeurs de S ou K, ce qui permet d'obtenir les valeurs des coefficients de viscosité transversale ou de viscoélasticité. On doit mettre en regard ce résultat avec le fait qu'il est impossible actuellement de déterminer expérimentalement les coefficients de viscosité transversale et de viscoélasticité, et qu'on ne peut déterminer que la viscosité effective. Le Mémoire (1) et la Note présente permettent donc la détermination des viscosités non newtoniennes d'un fluide, au moins dans une mesure limitée.

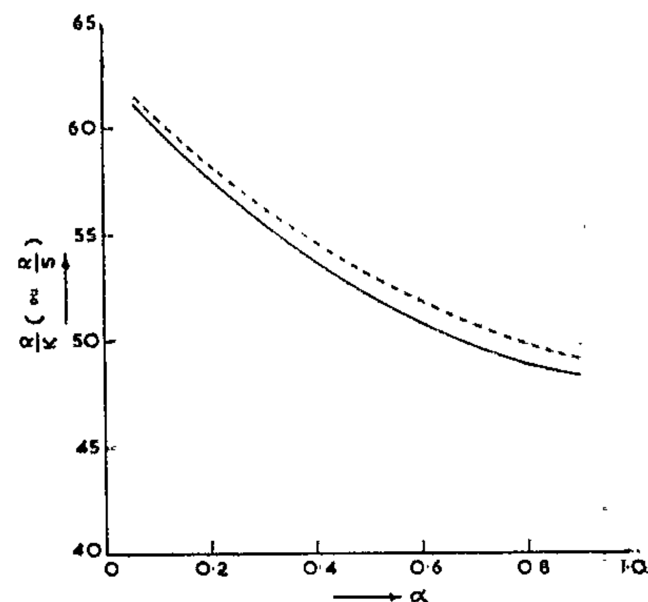



Fig. 5. — Relation entre R/K (ou R/S) et α pour lequel a lieu le fractionnement du mouvement pour $m = 8$.
——— Visco- non élastique;
- - - - Viscoélastique.

Dans les figures 1 et 2, nous avons comparé le mouvement non fractionné d'un fluide non newtonien, visco- non élastique et viscoélastique ($K = 0$ ou $S = 0$) avec celui d'un fluide newtonien pour $m = 0$, $R = 5$. Dans les figures 3 et 4, nous avons représenté le mouvement fractionné pour $S = 0{,}095$ et $K = 0{,}095$ et pour $m = 8$, $R = 5$ d'un fluide non newtonien, respectivement visco- non élastique et viscoélastique. Dans la figure 5, nous avons tracé, dans le cas particulier où $m = 8$, la courbe donnant la variation de R/K ou R/S en fonction de $\alpha$, où $\alpha$ détermine le rayon $r_i$ de la surface de séparation à l'aide de la relation $r_i = a[k + \alpha(1 - k)]$; cette dernière figure montre que si l'on connaît les rayons des deux sphères, leurs vitesses angulaires et la viscosité newtonienne du fluide, on peut déterminer la viscosité transversale ou la viscoélasticité en déterminant la position de la surface de séparation.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) P. L. BHATNAGAR et S. L. RATHNA, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* (sous presse).
(2) W. L. HABERMAN, *Physics of Fluids*, 5, 1962, p. 625.

(*Indian Institut of Science, Bangalore 12, India.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions de Green dans un espace de Riemann : Méthode de calcul pour les champs faibles; expression explicite, à l'ordre* G, *pour un champ statique à symétrie sphérique* (1). Note (*)

de Mme **Cécile Morette Dewitt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les fonctions de Green, avancées ou retardées, correspondant à l'équation covariante vectorielle

$$g^{\nu\sigma}\Lambda_{\mu.\nu\sigma} + R_{\mu}{}^{\nu}\Lambda_{\nu} = 0$$

s'écrivent (2)

$$G^{\pm}{}_{\mu\nu'}(x, x') = [1 \pm \varepsilon(x, x')]\frac{1}{8\pi}\left[\Delta^{\frac{1}{2}}(x, x')g_{\mu\nu'}(x, x')\,\delta(\sigma) - r_{\mu\nu'}(x, x')\,\theta(-\sigma)\right].$$

Les $\varphi_{\mu\nu'}$, ou termes de queue, jouent un rôle caractéristique dans les problèmes relatifs au champ de gravitation. Jusqu'ici les $\varphi_{\mu\nu'}$ n'ont été donnés par Hadamard que sous forme de développement en série dont chaque terme s'obtient, par récurence, en intégrant un système d'équations différentielles ordinaires le long des géodésiques originaires de $x$ (ou de $x'$).

1. *Méthode de calcul dans le cas d'un champ faible.* — Lorsque le champ de gravitation est faible, $g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}$, le terme de queue peut être calculé en développant en série de Taylor les fonctions de Green de l'espace courbe autour des fonctions de Green $G^{0}$ correspondantes de l'espace plan; ainsi :

$$(1)\quad G^{-}{}_{\mu\nu'}(x, x') = \eta_{\mu\nu}G^{0-}(x, x') + \int\left(\frac{\partial G^{-}{}_{\mu\nu'}(x, x')}{\partial g_{\alpha\beta}(x'')}\right)_{g_{\nu\mu}=\eta_{\mu\nu}}\partial g_{\alpha\beta}(x'')\,d^{4}x'' + \ldots.$$

Ce développement est un développement en série de la constante de gravitation G. Nous nous limitons, dans ce qui suit, à l'étude du terme d'ordre G (deuxième terme du développement).

La dérivée variationnelle de $G^{-}{}_{\mu\nu'}$ s'obtient en prenant la dérivée variationnelle de l'équation satisfaite par $G^{-}{}_{\mu\nu'}$, puis en utilisant $G^{-}{}_{\mu\nu'}$ lui-même pour intégrer cette dernière équation où la fonction inconnue est maintenant $\partial G^{-}{}_{\mu\nu'}/\partial g_{\alpha''\beta''}$. En reportant $(\partial G^{-}{}_{\mu\nu'}/\partial g_{\alpha''\beta''})_{g_{\mu\nu}=\eta_{\mu\nu}}$ dans l'équation (1), on obtient

$$\begin{aligned}
(2)\quad G^{-}{}_{\mu\nu'}(x, x') = {} & \eta_{\mu\nu}G^{0-}(x, x') + \int d^{4}x'' \\
& \times \Big\{ \eta_{\mu\nu}G^{0-}{}_{,\alpha''}(x - x'')\left(h^{\alpha''\beta''} - \frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta}h^{\gamma''}{}_{\gamma''}\right)G^{0-}{}_{,\beta''}(x'' - x') \\
& \quad + \eta^{\alpha\beta}G^{0-}{}_{,\alpha''}(x - x'')\,h_{\mu''\nu''}G^{0-}{}_{,\beta''}(x'' - x') \\
& \quad - G^{0-}{}_{,\alpha''}(x - x'')\,h^{\alpha''}{}_{\nu''}G^{0-}{}_{,\mu''}(x'' - x') \\
& \quad - G^{0-}{}_{,\nu''}(x - x'')\,h^{\alpha''}{}_{\mu''}G^{0-}{}_{,\alpha''}(x'' - x') \\
& \quad + G^{0-}{}_{,\mu\alpha''}(x - x'')\,h^{\alpha''}{}_{\nu''}G^{0-}(x'' - x') \\
& \quad + G^{0-}(x - x'')\,h^{\alpha''}{}_{\mu''}G^{0-}{}_{,\alpha''\nu'}(x'' - x') \\
& \qquad + \frac{1}{2}[G^{0-}(x - x'')\,G^{0-}(x'' - x')]_{,\mu''\nu''}h^{\alpha''}{}_{\alpha''}\Big\} + \ldots.
\end{aligned}$$

Lorsque $x$ et $x'$ sont à l'intérieur du cône de lumière l'un de l'autre, l'intégrale ci-dessus est égale à $-(1/4\pi)\, r_{\mu\nu'}(x, x')$. Les remarques suivantes vont nous permettre de simplifier cette intégrale :

*a.* Les dérivées par rapport à $x''$ peuvent être reportées sur $x$ et $x'$ et sorties de l'intégrale.

*b.* $$\frac{1}{16\pi^2}\int \delta\left[\frac{1}{2}(x-x'')^2\right] f(x'')\, \delta\left[\frac{1}{2}(x''-x')^2\right] d''x$$
$$= \begin{cases} \int G^{0-}(x-x'')\, f(x'')\, G^{0-}(x''-x')\, dx'' & \text{si } x' \text{ est dans le passé de } x, \\ \int G^{0+}(x-x'')\, f(x'')\, G^{0+}(x''-x')\, dx'' & \text{si } x' \text{ est dans le futur de } x. \end{cases}$$

Grâce au changement de variable,

$$x''^{\mu} \to \frac{1}{2}(x-x'')^2, \quad \frac{1}{2}(x''-x')^2, \quad \theta, \quad \varphi,$$

où $\theta$ et $\varphi$ définissent la direction de la perpendiculaire à $x$, $x'$ issue de $x''$, on obtient

$$(3) \qquad r_{\mu\nu'}(x, x') = -\frac{1}{8\pi}\Big\{ \partial_{\alpha\beta'}\int d\Omega\left[\eta_{\mu\nu} h^{\alpha\beta} - \frac{1}{2}\eta_{\mu\nu}\eta^{\alpha\beta} h^{\gamma}{}_{\gamma} + \eta^{\alpha\beta} h_{\mu\nu}\right]$$
$$- (\partial_{\alpha\mu'} + \partial_{\alpha\mu})\int d\Omega\, h^{\alpha}{}_{\nu} - (\partial_{\alpha'\nu} + \partial_{\alpha'\nu'})\int d\Omega\, h^{\alpha}{}_{\mu}$$
$$+ \frac{1}{2}(\partial_{\mu\nu} + \partial_{\mu\nu'} + \partial_{\mu'\nu} + \partial_{\mu'\nu'})\int d\Omega\, h^{\alpha}{}_{\alpha}\Big\},$$

où

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} d\cos\theta.$$

On peut vérifier directement sur cette expression que

$$\lim_{x \to x'} r_{\mu\nu'} = -\frac{1}{2} R_{\mu\nu} + \frac{1}{12}\eta_{\mu\nu} R,$$

résultat déjà obtenu par une tout autre méthode (*loc. cit.*) [2].

2. *Champ statique à symétrie sphérique.* — Soit M la masse source du champ. Considérons le système de référence ayant pour origine spatiale M et pour axe temporel, la ligne d'univers de M,

$$h_{\mu\nu}(x'') = \delta_{\mu\nu}\frac{2GM}{c^2|\vec{r}''|}.$$

Le calcul de l'intégrale $\int d\Omega\, h_{\mu\nu}(x'')$ est alors semblable au calcul du potentiel créé en M par un ellipsoïde de révolution conducteur dont la distance focale est $|\vec{r} - \vec{r}'|$ et le grand axe $|ct - ct'|$, M étant à l'intérieur ou à l'extérieur de l'ellipsoïde suivant que $|\vec{r}| + |\vec{r}'|$ est plus grand ou plus

petit que $|ct - ct'|$; par un tel calcul, on obtient pour l'équation (3) l'expression suivante :

$$(4)\quad \varphi_{\mu\nu'}(x, x') = \mathrm{GM}c^{-2}\left\{\Delta_{\mu\nu'} + \eta_{\mu\nu'}\theta\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)\frac{4|ct - ct'|}{\left[(ct - ct')^2 - |\vec{r} - \vec{r}'|^2\right]^2}\right\}$$

$\Delta_{\mu\nu'}$ ne contribue à $\varphi_{\mu\nu'}$ que par des termes proportionnels, soit à $\delta\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)$, soit à $\delta'\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)$. Plus précisément,

$$\Delta_{00'} = -3\Lambda_{00'} + \sum_i \Lambda_{ii'}, \qquad \Delta_{0i'} = -\Delta_{i0'} = -\Lambda_{0i'} + \Lambda_{0'i}$$

$$\Delta_{ij'} = \delta_{ij'}\left(\Lambda_{00'} + \sum_k \Lambda_{kk'}\right) + \Lambda_{ij'} - \Lambda_{ji'},$$

où

$$\Lambda_{\mu\nu'} = \partial_{\mu\nu'}\left[\theta\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)\mathrm{B}\right] - \theta\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)\partial_{\mu\nu'}\mathrm{B},$$

$$\mathrm{B} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\left[\log\frac{|\vec{r}| + |\vec{r}'| + |\vec{r} - \vec{r}'|}{|\vec{r}| + |\vec{r}'| - |\vec{r} - \vec{r}'|} - \log\frac{|ct - ct'| + |\vec{r} - \vec{r}'|}{|ct - ct'| - |\vec{r} - \vec{r}'|}\right].$$

Nous avons donc obtenu les résultats suivants :

Lorsque $|ct - ct'| < |\vec{r}| + |\vec{r}'|$, c'est-à-dire lorsque l'intervalle de temps $t - t'$ n'est pas suffisant pour qu'une onde gravitationnelle puisse aller de $x$ à la source du champ, puis retourner à $x'$ (ou *vice versa*), $\varphi_{\mu\nu'}(x, x') = 0$; lorsque $|ct - ct'| = |\vec{r}| + |\vec{r}'|$, $\varphi_{\mu\nu'}$ apparaît brutalement par des termes proportionnels à la distribution $\delta$ et à sa dérivée première;

Lorsque $ct - ct' > |\vec{r}| + |\vec{r}'|$,

$$\varphi_{\mu\nu'}(x, x') = \mathrm{GM}c^{-2}\eta_{\mu\nu'}\theta\left(|ct - ct'| - |\vec{r}| - |\vec{r}'|\right)\frac{4|ct - ct'|}{\left[(ct - ct')^2 - |\vec{r} - \vec{r}'|^2\right]^2}.$$

Lorsqu'on s'éloigne de la source du champ les fonctions de Green de l'espace courbe tendent donc vers les fonctions de Green correspondantes de l'espace plan.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) Ce travail est le fruit de discussions avec B. S. Dewitt.

(2) Notation : les notations utilisées sont celles de B. S. Dewitt et R. Brehme, *Ann. Phys.*, 9, 1960, p. 220. La signature de $g$ est $-, +, +, +$; $\varepsilon(x, x') = \pm 1$ suivant que $x'$ est dans le futur ou le passé de $x$; $\sigma = \pm 1/2\, s^2$, où $s$ est la distance géodésique, $\sigma > 0$ pour un intervalle du genre espace, $\sigma$ est la fonction d'univers $\Omega$ de Synge. $g_{\mu\nu'}$ est le bivecteur de transport parallèle le long de la géodésique de $x$ à $x'$; $\Delta = |g_{\mu\nu'}|^{-1}|-\sigma_{;\mu\nu'}|$ $\theta = 0$ ou $1$ suivant que l'argument est négatif ou positif.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Importance des symétries dans le calcul de l'énergie coulombienne de* $^3$He. Note (*) de M. **Joseph Proriol**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'introduction de fonctions des variables d'espace possédant la symétrie intermédiaire dans la fonction d'onde d'un système de trois nucléons permet d'améliorer le calcul de l'énergie coulombienne de $^3$He : de 6 % dans l'hypothèse de nucléons ponctuels et de 5 % pour une distribution de charge électrique de forme exponentielle.

Pour calculer l'énergie coulombienne de $^3$He, on considère habituellement l'interaction électrostatique proton-proton comme une perturbation du système formé par trois nucléons.

Le système de trois nucléons a été étudié dans le cas de l'hydrogène lourd $^3$H en supposant que les forces nucléaires étaient indépendantes de la charge [([1]), ([2]), ([3])]. La fonction d'onde antisymétrique de l'état fondamental est formée de produits de fonctions de spin-charge (spin et spin isobarique des nucléons) et de fonctions des variables d'espace des nucléons.

Ces fonctions possèdent un des trois types de symétries caractérisées par l'action des transpositions $P_{ij}$ qui permutent les variables des nucléons repérés par les indices $i$ et $j$. Les trois types de symétries sont notés à l'aide des diagrammes de Young associés à chaque type ([3]). Les fonctions symétriques, $\psi(3)$, sont telles que

$$P_{ij}\psi(3)=\psi(3). \tag{1}$$

Les fonctions antisymétriques, $\psi(1^3)$, sont telles que

$$P_{ij}\psi(1^3)=-\psi(1^3). \tag{2}$$

Les fonctions de symétrie intermédiaire, $\psi(21)1$ et $\psi(21)2$, vont par deux et se transforment suivant les relations

$$\begin{cases} P_{12}\psi(21)1=\psi(21)1, & P_{23}\psi(21)1=-\frac{1}{2}\psi(21)1+\frac{\sqrt{3}}{2}\psi(21)2, \\ P_{12}\psi(21)2=-\psi(21)2, & P_{23}\psi(21)2=\frac{\sqrt{3}}{2}\psi(21)1+\frac{1}{2}\psi(21)2. \end{cases} \tag{3}$$

En utilisant un potentiel nucléaire à forces centrales on trouve, pour l'énergie coulombienne $E_c$ de $^3$He, une valeur voisine de 1 MeV alors que la valeur expérimentale est 0,76 MeV. Récemment H. Ohmura et T. Ohmura ([4]) ont étudié l'influence de divers facteurs sur le calcul de $E_c$. Ils montrent qu'on peut obtenir pour $E_c$ une valeur voisine de 0,8 MeV en introduisant un cœur dur dans le potentiel nucléaire ou en supposant que la distribution de la charge électrique des nucléons n'est pas ponctuelle.

Dans les calculs de H. et T. Ohmura, la fonction d'onde ne comprend qu'une fonction symétrique des variables d'espace. Nous avons évalué la contribution de la symétrie intermédiaire dans deux cas : *a*. forces centrales

sans cœur dur et charges ponctuelles; *b*. mêmes forces nucléaires mais avec une distribution de charge électrique de forme exponentielle. Nous n'avons pas évalué la contribution de l'antisymétrie car cette dernière joue un rôle négligeable dans le calcul de l'état fondamental de $^3H$ [3].

Le potentiel nucléaire utilisé est celui de Kikuta, Morita et Yamada [5],

$$V(r) = -A \exp(-ar), \tag{4}$$

avec pour la partie triplet de spin :

$$A_t = 192 \text{ MeV}, \quad a_t = 15.10^{12} \text{ cm}^{-1} \tag{5}$$

et pour la partie singulet de spin :

$$A_s = 109 \text{ MeV}, \quad a_s = 14.10^{12} \text{ cm}^{-1}. \tag{6}$$

La distribution de charge électrique du proton est donnée par [4]

$$D(r) = eb^3 (8\pi)^{-1} \exp(-br). \tag{7}$$

Le paramètre $b$ est fixé par la valeur du rayon quadratique moyen de la charge : $0,8.10^{-13}$ cm. Nous supposons que le neutron est ponctuel.

La distance entre le nucléon $i$ et le nucléon $j$ est désignée par $r_{ij}$. Les variables utilisées sont

$$\left\{ \begin{array}{lll} s = r_{12} + r_{23} + r_{31}, & \varphi = \text{arctg}\left(\dfrac{Y}{X}\right); & \rho^2 = X^2 + Y^2; \\ sX = r_{23} + r_{31} - 2r_{12}, & sY = \sqrt{3}(r_{23} - r_{13}). & \end{array} \right. \tag{8}$$

Les fonctions que nous utilisons ont servi à étudier l'influence de la symétrie intermédiaire dans le calcul du niveau fondamental de $^3H$ [3]. Ce sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(3) = \exp(-\lambda s), \\ \psi(21)1 = C \exp(-\lambda s) s\rho \cos\varphi, \quad \psi(21)2 = C \exp(-\lambda s) s\rho \sin\varphi. \end{array} \right. \tag{9}$$

Les paramètres C et $\lambda$ ont pour valeur

$$2\lambda = 0,958.10^{13} \text{ cm}^{-1}, \quad C = -4.10^{11} \text{ cm}^{-1}. \tag{10}$$

Le tableau I donne les résultats obtenus pour $E_c$, dans les différents cas envisagés.

TABLEAU I.

*Énergie coulombienne* $E_c$ *de* $^3He$.

| Distribution de charge. | Symétries des fonctions. | $E_c$ (MeV). |
|---|---|---|
| Nucléon ponctuel | (3) | 0,98 |
| | (3) et (21) | 0,92 |
| Exponentielle (proton) | (3) | 0,83 |
| | (3) et (21) | 0,79 |
| Valeur expérimentale de $E_c$ | – | 0,764 |

Nous retrouvons les résultats de H. et T. Ohmura (⁴) quand nous utilisons seulement une fonction symétrique. Nous voyons que les fonctions de symétrie intermédiaire permettent d'améliorer la valeur calculée de l'énergie coulombienne de $^3He$. L'amélioration est de l'ordre de 6 % dans l'hypothèse de nucléons ponctuels et de 5 % pour une distribution de charge électrique de forme exponentielle. Cette amélioration est moins importante que celle qui est apportée par le changement de distribution de charge électrique, qui est de l'ordre de 15 %, mais elle n'est pas négligeable.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) M. VERDE, *Handbuch der Physick*, B. 39, Springer, Berlin, 1957.
(2) J. M. BLATT et G. DERRICK, *Nucl. Phys.*, 8, 1958, p. 310.
(3) J. PRORIOL, *Thèse*, Strasbourg, 1962.
(4) H. OHMURA et T. OHMURA, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 729.
(5) T. KIKUTA, M. MORITA et M. YAMADA, *Progr. Theor. Phys.*, 15, 1956, p. 222.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure périodique des fibres de silice.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **René Mézard**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'examen au microscope électronique des filaments de silice amorphe obtenus par hydrolyse du tétrafluorure de silicium au contact d'une paroi de platine chauffée à 1100°C a permis de mettre en évidence une structure segmentée caractéristique de ces fibres. La morphologie de ces formations suggère un mode de croissance rythmée comportant peut-être un passage par une phase cristalline instable, telle que, par exemple, la « silice W ».

A l'état naturel, la silice peut exister sous une forme fibreuse microcristalline : la calcédoine.

La présence d'une variété fibreuse de la silice a été également signalée dans les parties supérieures des hauts fourneaux ([1]) et dans les fours de céramique. Au laboratoire, des filaments de silice amorphe ont été obtenus au cours de la réduction de la silice par l'hydrogène ([2]) ou par le silicium ([3]). En perfectionnant cette dernière méthode, Al. Weiss et Ar. Weiss ont isolé une forme cristalline de la silice ayant une structure fibreuse [([4]), ([5])]. Cette nouvelle variété allotropique, très instable, que des traces d'eau convertissent rapidement en gel de silice, a reçu le nom de « silice W » ([6]). Plus récemment, on a signalé la formation de filaments de silice lors de la calcination des silicates en atmosphère réductrice ([7]) et la croissance de « whiskers » de $SiO_2$ à partir de la silice chauffée dans un courant d'azote ([8]). Ces « whiskers » furent identifiés par la suite comme étant des monocristaux de cristobalite et de quartz ([9]). Des fibres de silice peuvent être également obtenues par l'hydrolyse du $SiF_4$ dilué dans de l'azote ([10]). Quant aux filaments de silice amorphe décrits par Fourie et coll. ([11]), il semble qu'il s'agisse là tout simplement de fibres de silice vitreuse étirées mécaniquement lors de la formation de cavités accompagnant la dévitrification.

En adaptant la méthode indiquée par Haller ([10]), nous avons préparé des filaments de silice pour étudier leur structure par microscopie électronique.

Le tétrafluorure de silicium utilisé a été obtenu soit en faisant agir $H_2SO_4$ sur le mélange $CaF_2$ + verre (72 % $SiO_2$, 16 % $Na_2O$, 12 % CaO), soit en décomposant thermiquement le fluosilicate de baryum $BaSiF_6$ vers 500°C.

$SiF_4$ est entraîné par un courant d'azote sec, il traverse d'abord un tube de platine chauffé vers 1300°C puis vient au contact d'une cible en platine portée à 1100°C et située dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

Les dépôts de $SiO_2$ résultant de l'hydrolyse du $SiF_4$ se forment directement sur de petits disques en platine disposés sur la cible. Ces disques, percés de trous d'environ 0,15 mm de diamètre, servent de grilles porte-échantillon pour les examens au microscope électronique.

Les dépôts obtenus de cette manière (*fig.* 1), montrent un enchevêtrement de filaments de forme tortueuse; leur longueur peut dépasser plusieurs dizaines de microns pour des diamètres compris entre 1 et 0,1 μ. L'examen plus détaillé (*fig.* 2), révèle à côté des fibres irrégulières, torsadées, de nombreuses portions rectilignes comportant des ressauts, bifurcations et ramifications. L'extrémité des filaments se termine, en général, par une formation en boule. On trouve parfois des filaments rectilignes de longueur plus importante (*fig.* 3); ils peuvent présenter des changements brusques de direction; leur forme est très légèrement tronconique.

Les filaments observés dans des conditions de légère *sous-focalisation* (*fig.* 4 à 7) laissent apparaître une *structure segmentaire* très caractéristique; ils semblent formés d'un empilement régulier d'éléments suivant l'axe de la fibre. Cette segmentation apparaît aussi bien sur les filaments primaires (*fig.* 4 et 5) que sur les excroissances secondaires; elle est particulièrement visible sur la figure 6.

Cette structure périodique est parfois étonnamment régulière sur des longueurs dépassant 10 μ (*fig.* 7).

Le tracé microphotométrique obtenu directement à partir de la plaque photographique montre que dans le cas du filament supérieur de la figure 7, la période est très voisine de 0,2 μ.

Ces effets optiques, qui disparaissent pour une focalisation exacte sur le plan moyen de la fibre, laissent pressentir l'existence d'une structure périodique superficielle. Pour nous en assurer et pouvoir étudier avec plus de précision la morphologie de tels filaments nous avons eu recours à la méthode classique des empreintes. La technique utilisée est celle des répliques carbone-platine-iridium. Les filaments détachés des grilles supports sont exposés sur une surface de verre aux vapeurs émises dans le vide par un point chaud formé au contact de deux baguettes de carbone parcourues par un courant électrique et dont l'une est munie d'une âme en alliage Pt + Ir.

L'acide fluorhydrique permet ensuite de dissoudre les filaments en ne laissant subsister que l'enveloppe de carbone formant réplique. La figure 8

## EXPLICATION DES PLANCHES.

### Planche A.

Fig. 1 à 3. — Fibres de silice examinées au microscope électronique. Aspect typique d'un échantillon moyen.

Fig. 4 à 6. — Examen en légère sous-focalisation. Mise en évidence de la structure périodique des fibres.

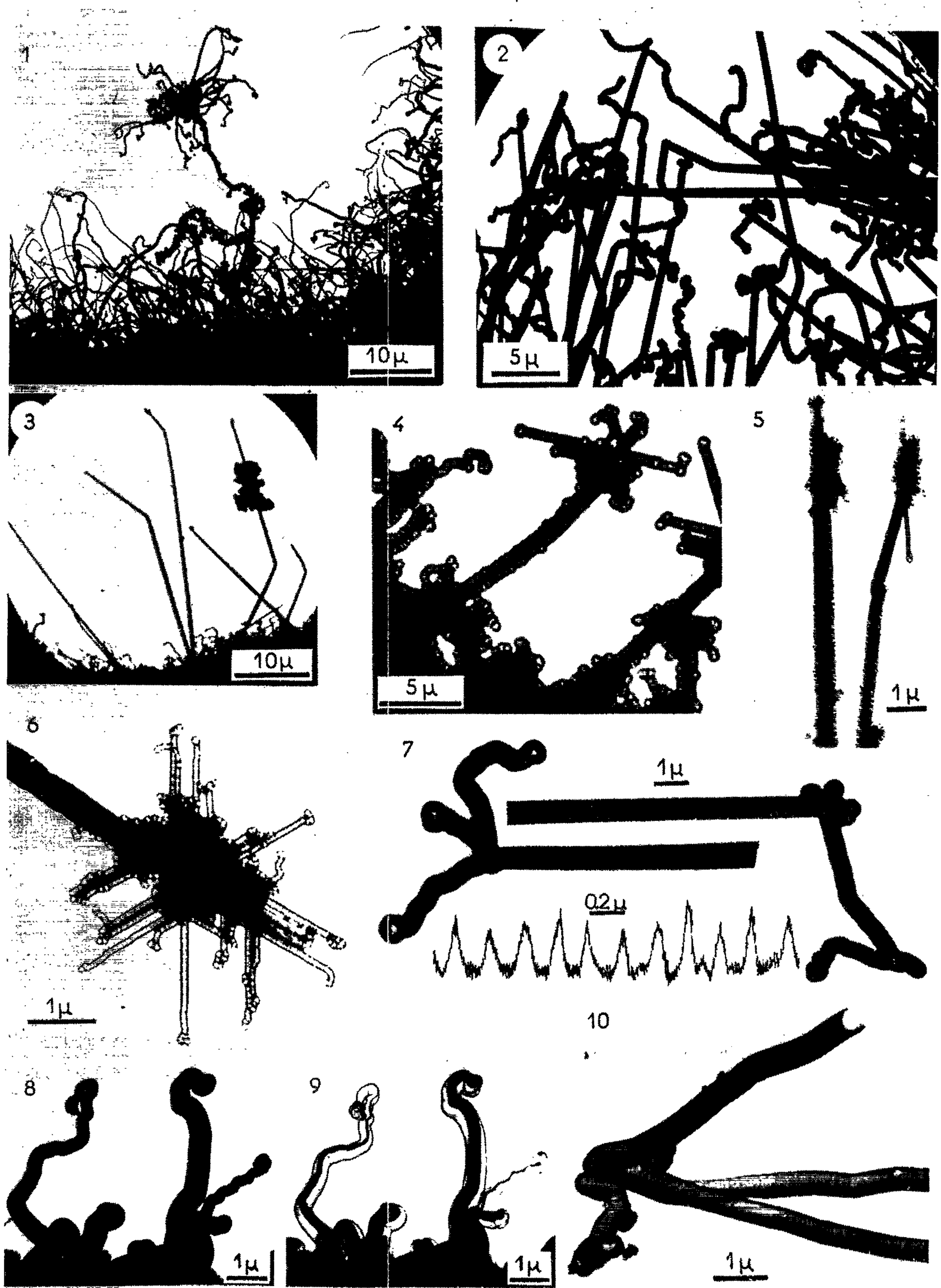
Fig. 7. — Structure périodique régulière des fibres. Enregistrement des fluctuations du contraste de l'image le long de l'axe d'une fibre.

Fig. 8. — Fibres recouvertes d'une pellicule de carbone.

Fig. 9. — Même échantillon, en cours de dissolution du contenu siliceux par l'acide fluorhydrique.

Fig. 10. — Répliques tubulaires des fibres montrant de légères segmentations régulières.

PLANCHE A.



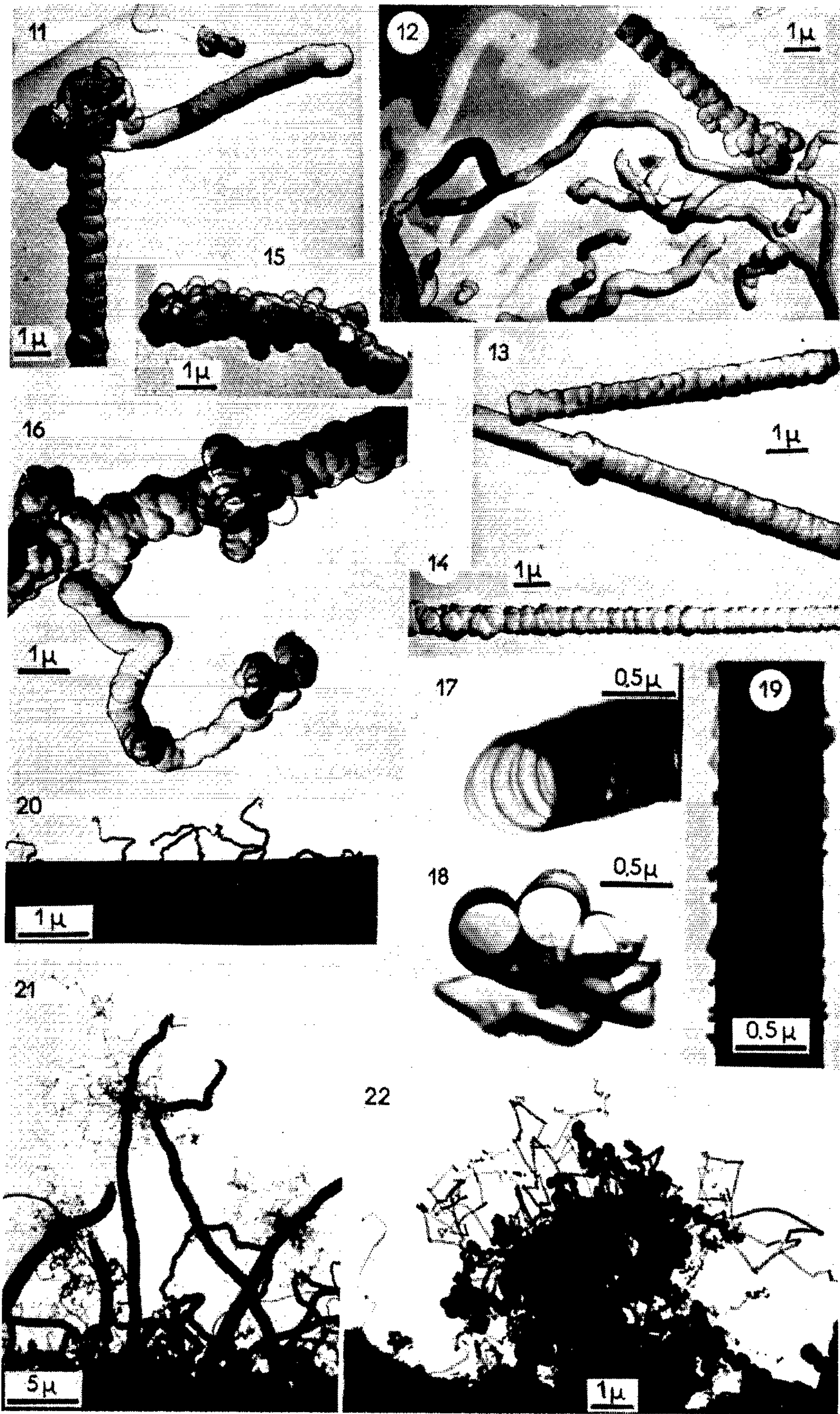

11
1μ
12
1μ
15
1μ
13
1μ
16
1μ
14
1μ
17
0,5μ
19
18
0,5μ
20
1μ
0,5μ
21
22
5μ
1μ

PLANCHE B.

Fig. 11 à 16. — Répliques de carbone de divers types de filaments de silice obtenus dans cette étude.
Fig. 17 et 18. — Sections droites des répliques tubulaires.
Fig. 19. — Dévitrification de la fibre. Apparition des plaquettes de quartz.
Fig. 20. — Pousses secondaires fines.
Fig. 21 et 22. — Formation de « chevelures ».

montre les fibres avant ce traitement et la figure 9 le même échantillon dans un stade de dissolution avancé; les répliques tubulaires correspondent exactement aux surfaces des fibres de la figure 8. L'examen de telles répliques (*fig.* 10) montre bien que la surface des fibres est annelée, en accord avec les observations directes (*fig.* 7).

Cette segmentation peut être d'ailleurs plus ou moins prononcée et même présenter une évolution en cours de croissance de la fibre. La figure 11 montre le départ d'un branchement lisse issu d'une fibre à forte segmentation. Sur la figure 12, on voit des filaments longs et relativement lisses à côté d'un fragment épais et segmenté. (Les phénomènes d'ombre portée visibles sur cette figure proviennent du fait que les répliques tubulaires sont situées dans l'espace et ne touchent le plan du support qu'en des points isolés.) La segmentation peut être très régulière ou bien présenter de brusques accidents (*fig.* 13 et 14).

Tout ceci suggère que les fibres ont un mode de croissance rythmée où l'interaction de plusieurs facteurs (gradient thermique, concentrations, etc.) doit jouer un rôle essentiel. On observe souvent des bourgeonnements secondaires, parfois sur toute la surface du filament (*fig.* 15), parfois sur des segments bien localisés (*fig.* 16).

La section droite des filaments est circulaire. Les figures 17 et 18 montrent les sections transversales des répliques tubulaires; on reconnaît encore ici les striations de surface caractéristiques. L'examen direct de fibres minces montre que celles-ci sont pleines et ne comportent pas de canal axial. Ceci est aussi confirmé par le faciès de dissolution (*fig.* 9).

La diffraction électronique montre que les filaments fins ainsi que les couches externes (accessibles aux électrons) de gros filaments ont une structure amorphe. Cependant le spectre de diffraction X d'un échantillon moyen pulvérisé a parfois montré, en plus de l'anneau diffus caractéristique de la silice amorphe, la présence de quelques réflexions cristallines attribuables à du quartz. Il est possible que cette faible cristallinité soit localisée à l'intérieur de certains gros filaments, trop profondément pour pouvoir être décelée par diffraction électronique, ou bien qu'elle soit due à un effet secondaire de dévitrification. Nous avons pu faire cristalliser les fibres amorphes en les chauffant à l'intérieur même du microscope électronique. Au bout de 1 h de chauffage dans le vide, vers 1000°C, des plaquettes minces apparaissent, perpendiculairement à la surface de la

fibre (*fig.* 19); la diffraction électronique permet de les identifier comme étant des cristaux de quartz. Le spectre infrarouge d'absorption des fibres ressemble au spectre d'un gel de silice calciné.

Lorsqu'au cours de la fabrication des fibres, l'alimentation en $SiF_4$ présente des irrégularités ou des arrêts, on constate que les filaments cessent de s'allonger mais s'épaississent et développent de fines pousses secondaires (*fig.* 20), ce qui conduit parfois à la formation de véritables « chevelures » (*fig.* 21).

Les fibres présentent souvent des changements de direction de croissance avec des angles caractéristiques, voisins de 60 ou 120° (*fig.* 3 et 6) ou de 90° (*fig.* 22).

Ce mode de croissance géométrique est difficilement compréhensible dans le cas d'un matériau amorphe. Il est possible que la formation des filaments de $SiO_2$ étudiés passe par un stade intermédiaire de « silice W » cristalline, instable, qui se convertirait *in situ* en silice amorphe; le processus donnant lieu à des phénomènes de croissance rythmée.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) E. Cramer, *Z. angew. Chem.* 1892, p. 484.
(2) H. von Wartenberg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1913, p. 71.
(3) Th. Nemetschek et U. Hoffmann, *Z. Naturforsch.*, 8 *b*, 1953, p. 410 et 9 *b*, 1954, p. 166.
(4) Al. Weiss et Ar. Weiss, *Naturwiss.* 41, 1954, p. 12.
(5) Al. Weiss et Ar. Weiss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 95.
(6) R. B. Sosman, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 54, 1955, p. 657.
(7) B. E. Vassiliou, *Nature*, 178, 1956, p. 1131.
(8) R. J. Jaccodine et R. K. Kline, *Nature*, 189, 1961, p. 298.
(9) S. C. Abrahams et C. D. Stockbridge, *Nature*, 193, 1962, p. 670.
(10) W. Haller, *Nature*, 191, 1961, p. 662.
(11) J. T. Fourie, F. H. Herbstein et R. J. Murphy, *Nature*, 194, 1962, p. 1071.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

FLUORESCENCE. — *Le calcul du transfert de rayonnement en fluorescence X. L'effet de matrice. La solution formelle de l'équation de transfert et le calcul des coefficients d'émission massiques.* Note (*) de M. **Michel Renaud**, présentée par M. Jean Wyart.

**L'équation différentielle à laquelle obéit la suite de transferts de rayonnement de fluorescence X qui se produit au sein d'un échantillon de N éléments, sous l'action d'un rayonnement excitateur convenable, est résolue. Les corrélations qui existent entre les coefficients d'émission massiques et les solutions de cette équation sont établies.**

Dans une Note précédente [1], nous avons démontré que l'équation différentielle de transfert à laquelle obéit la luminance énergétique $L_j^{\pm}(x, \xi)$ d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_j$, induit au sein d'un échantillon constitué de N éléments sous l'action d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_i$ plus courte que la limite d'absorption K de l'élément $Z_j$, s'écrivait

$$\xi \frac{dL_j^{\pm}(x, \xi)}{dx} = \mu_j L_j^{\pm}(x, \xi) - \overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi). \tag{1}$$

1. *Solution de l'équation de transfert* (1). — L'équation sans second membre admet la solution

$$L_j^{\pm}(x, \xi) = C^{\pm} \exp\left[\int_a^x \frac{\mu_j}{\xi} dt\right], \tag{2}$$

$a$ et $C^{\pm}$ étant des constantes. En appliquant la méthode de la variation des constantes à (2), nous obtenons $C^{\pm}$ que nous portons dans (2). Le résultat final est

$$L_j^{\pm}(x, \xi) = -\frac{1}{\xi}\int_{b^{\pm}}^{x} dX\, \overline{L}_{ij}^{\pm}(X, \xi) \exp\left[-\frac{\mu_j(X - x)}{\xi}\right], \tag{3}$$

$b^{\pm}$ étant une constante que nous déterminerons, soit par les conditions aux limites, si elles existent, soit par des conditions de convergence de l'intégrale (3), pour tout $x \geqq 0$.

En appliquant le premier théorème de la moyenne à (3), il est possible de démontrer rigoureusement que le caractère défini positif de la luminance entraîne pour $b^{\pm}$ de ne pouvoir prendre que les valeurs $\infty$ ou 0 selon que respectivement le signe de $\xi$ est + ou —.

Nous pouvons obtenir plus rapidement le même résultat en cherchant le sens physique attaché à (3). En effet, cette expression nous permet d'exprimer la valeur du flux énergétique émis par l'élément de surface $dS$, situé à la profondeur $x$, dans l'angle solide $d\omega$ orienté suivant la direction $\xi$

$$\Phi_j^{\pm}(x, \xi) = L_j^{\pm}(x, \xi)\, d\omega\, dS\xi.$$

Dans la direction définie par un $\xi > 0$, le rayonnement $\lambda_j$ émis se propage vers la surface de l'échantillon, et seuls les éléments de volume

contenus dans l'angle solide $d\omega'$ directement opposé à $d\omega$ contribueront à la production de ce rayonnement. Comme (3) représente la somme de toutes ces contributions, après une atténuation exponentielle due au cheminement du rayonnement $\lambda_j$, dans le cas d'un échantillon infiniment épais, $b^+$ ne pourra prendre que la valeur $\infty$. Si l'échantillon avait une épaisseur $e$ finie, $b^+$ prendrait évidemment cette valeur $e$.

Dans la direction définie par un $\xi < 0$, le rayonnement $\lambda_j$ émis se propage vers l'intérieur de l'échantillon, et seuls les éléments de volume compris entre la surface $x = 0$ et le plan de cote $x$ apporteront leur contribution à (3). Ceci entraîne $b^- = 0$, que l'échantillon soit infiniment épais ou d'épaisseur $e$ finie.

En séparant les deux solutions, (3) s'écrit définitivement

(4) $$L^+(x, \xi) = \frac{1}{\xi}\int_x^\infty dX\,\overline{L}^+_{ij}(X, \xi)\exp\left[-\frac{\mu_j(X-x)}{\xi}\right]$$

et

(5) $$L^-_j(x, \xi) = -\frac{1}{\xi}\int_0^x dX\,\overline{L}^-_{ij}(X, \xi)\exp\left(-\frac{\mu_j(X-x)}{\xi}\right].$$

Pour obtenir la luminance de la surface de l'échantillon dans la direction $\xi > 0$, il suffit de faire $x = 0$ dans (4), et pour connaître la luminance transmise par l'échantillon d'épaisseur finie, on fera $x = e$ dans (5).

2. *Calcul du coefficient d'émission massique* $\overline{L}^-_{0j}(x, \xi)$ *dans le cas d'un transfert* $(\lambda_0 \to \lambda_j)$. — Ce coefficient permet d'exprimer le flux de rayonnement $\lambda_j$ émis par l'élément de volume $dV$ sous l'action d'un faisceau excitateur *parallèle* de longueur d'onde $\lambda_0$, c'est-à-dire pour un transfert $(\lambda_0 \to \lambda_j)$.

Soit $E_0$ l'éclairement de la surface élémentaire $dS_0$ de l'échantillon par le faisceau parallèle de longueur d'onde $\lambda_0$. Si nous appelons $\xi'$ la valeur du cosinus de l'angle $\theta'$ que forme la direction de propagation du rayonnement $\lambda_0$ avec la normale extérieure à l'échantillon ($\xi' = \cos\theta' \leqq 0$), le flux émis par $dS_0$ dans la direction $\xi'$ s'écrira

(6) $$\Phi^-_0(0, \xi') = E_0\,dS_0.$$

A la profondeur $x$, après un parcours réel $(-x/\xi')$, le flux de rayonnement reçu par la surface $dS = dS_0$ vaudra

(7) $$\Phi^-_0(x, \xi') = E_0\exp(\mu'_0 x)\,dS,$$

avec $\mu'_0 = \mu_0/\xi'$, $\mu_0$ étant le coefficient massique d'affaiblissement de l'échantillon pour le rayonnement $\lambda_0$.

Considérons maintenant un élément de volume $dV$, de surface $dS$ et d'épaisseur $dx$. Le flux d'énergie de fluorescence X émis par $dV$, de longueur d'onde $\lambda_j$, sera [(2), (3)]

(8) $$\Phi^{-\pm}_{0j}(x, \xi') = -c_j\omega_j\mu^j_0\left(1 - \frac{1}{r_j}\right)E_0\exp(\mu'_0 x)\,dS\left(\frac{dx}{\xi'}\right),$$

où $c_j$, concentration de l'élément $Z_j$; $\omega_j$, rendement de fluorescence de l'élément $Z_j$; $r_j$, saut d'absorption K de l'élément $Z_j$; $\mu_0^j$, coefficient massique d'affaiblissement de l'élément $Z_j$ pour $\lambda_0$.

Nous poserons

$$(9) \qquad \tau_{0j} = c_j \omega_j \mu_0^j \left(1 - \frac{1}{r_j}\right).$$

Dans l'angle solide $d\omega$, orienté dans la direction $\xi$, le flux rayonné s'écrira

$$(10) \qquad \Phi_{0j}^{-\pm}(x, \xi', \xi) = -\tau'_{0j} E_0 \exp(\mu'_0 x)\, dS\, dx \left(\frac{d\omega}{4\pi}\right),$$

avec $\tau'_{0j} = \tau_{0j}/\xi'$. Mais la définition du coefficient d'émission massique ([1]) entraîne que, par identification,

$$(11) \qquad \overline{L}_{0j}^{\pm}(x, \xi) = -\tau'_{0j} \left(\frac{E_0}{4\pi}\right) \exp(\mu'_0 x).$$

3. *Calcul du coefficient d'émission massique* $\overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi)$ *pour un transfert* $(\lambda_{i \neq 0} \to \lambda_j)$. — Ce coefficient permet d'exprimer le flux de rayonnement *divergent* $\lambda_j$ émis par l'élément de volume $dV$ sous l'action d'un faisceau excitateur *convergent* $\lambda_{i \neq 0}$.

En posant de façon similaire à (9),

$$(12) \qquad \tau_{ij} = c_j \omega_j \mu_i^j \left(1 - \frac{1}{r_j}\right)$$

et en distinguant deux cas, le rayonnement $\lambda_i$ provient de la partie de l'échantillon comprise entre o et $x$, se dirigeant vers $dV$ avec un $\xi < 0$, et le rayonnement $\lambda_i$ provient de la partie de l'échantillon comprise entre $x$ et $\infty$, se dirigeant vers $dV$ avec un $\xi > 0$, chacun de ces rayonnements apportant sa contribution au rayonnement induit dans $dV$, il est alors facile de voir que le flux total induit par tout le rayonnement $\lambda_i$ qui pénètre dans $dV$ peut s'écrire

$$(13) \qquad \Phi_{ij}^{\pm}(x, \xi) = \tau_{ij}\, dS\, dx \left(\frac{d\omega}{4\pi}\right) \left[\int_{2\pi sd} L_i^{+}(x, \eta)\, d\Omega + \int_{2\pi sd} L_i^{-}(x, \eta)\, d\Omega\right],$$

avec

$$\eta = \cos\theta \qquad \text{et} \qquad d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta = -2\pi\, d\eta.$$

En effectuant les intégrations sur leurs domaines respectifs, (13) devient finalement

$$(14) \qquad \Phi_{ij}^{\pm}(x, \xi) = \frac{\tau_{ij}}{2}\, dS\, dx\, d\omega \int_0^1 [L_i^{+}(x, \eta) + L_i^{-}(x, -\eta)]\, d\eta.$$

D'après la définition du coefficient d'émission massique, nous aurons alors

$$(15) \qquad \overline{L}_{ij}^{\pm}(x, \xi) = \frac{\tau_{ij}}{2} \int_0^1 [L_i^{+}(x, \eta) + L_i^{-}(x, -\eta)]\, d\eta.$$

Nous possédons ainsi tous les éléments permettant dans ce cas de relier, grâce à (4) et (5), la luminance du rayonnement $\lambda_i$ à la luminance du rayonnement induit $\lambda_j$.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) M. RENAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3086.

(2) A. H. COMPTON et S. K. ALLISON, *X-Rays in theory and experiment*, Van Nostrand, 1935, p. 483.

(3) E. H. S. BURHOP, *Auger effect*, Cambridge University Press, 1952, p. 33.

(*Laboratoire de Chimie physique, Centre d'Orsay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Relaxation nucléaire dans certains alliages de terres rares paramagnétiques.* Note (*) de MM. **Henri Benoit**, **Pierre-Gilles de Gennes** et **Dominique Silhouette**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous comparons trois mécanismes de relaxation des noyaux d'une matrice (yttrium ou lanthane) contenant des impuretés paramagnétiques (gadolinium, par exemple) : le mécanisme de Korringa; la diffusion de spin, et un processus dans lequel chaque noyau subit directement l'action de toutes les impuretés par un couplage du type Rudermann-Kittel. Il semble qu'à basse température et en champ faible ce dernier mécanisme soit prépondérant : le temps de relaxation serait alors proportionnel à la température.

Les électrons de conduction $(\vec{S}_e)$ sont couplés aux spins nucléaires $(\vec{I})$ par une interaction scalaire

$$A\vec{I}.\vec{S}_e; \tag{1}$$

le temps de relaxation nucléaire correspondant $T_K$ est donné par la formule de Korringa

$$\frac{1}{T_K} = \frac{9\pi A^2}{16\hbar}\frac{k_B\theta}{E_F^2} \tag{2}$$

($\hbar = h/2\pi$, où $h$ est la constante de Planck; $k_B$, constante de Boltzmann; $E_F$, énergie de Fermi $= k_B\theta_F$; $\theta$, température absolue).

Mais les impuretés de terre rare $(\vec{S})$ sont aussi couplées aux électrons de conduction par une interaction que nous supposons, pour simplifier, purement scalaire [1] :

$$\mathcal{H}(\vec{S}_e, \vec{S}) = \Gamma\vec{S}_e.\vec{S}, \qquad \text{où } |\Gamma| \sim 0,1 \text{ eV}; \tag{3}$$

de (1) et (3) résulte l'interaction (de Rudermann-Kittel), entre un noyau et une impureté [2] :

$$\mathcal{H}(\vec{S}, \vec{I}) = B(R)\,\vec{I}.\vec{S}, \tag{4}$$

avec, pour une bande parabolique ($m^* = m$),

$$B(R) = \frac{\Gamma A(\Omega k_F^3)^2}{4\pi^3 E_F} f(2k_F R)$$

R, distance du noyau à l'impureté; $\Omega$, volume atomique de la matrice; enfin $k_F$ est défini par

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \qquad \text{et} \qquad f(\rho) = \frac{\rho\cos\rho - \sin\rho}{\rho^4}.$$

L'interaction (4) est une source de relaxation pour les noyaux; ne considérons d'abord qu'une impureté, dont le temps de relaxation (électronique) est $\tau_e$; un noyau distant de R de cette impureté, relaxe avec

un taux

(5) $$\frac{1}{T_R} \sim \left[\frac{B(R)}{\hbar}\right]^2 \bar{S}^2 \frac{\tau_e}{1+\omega_e^2\tau_e^2}$$

($\omega_e$ est la fréquence de résonance électronique). Le but de cette Note est de mettre en valeur l'importance de ce mécanisme. Pour cela, nous évaluons le rapport

$$\alpha(R) = \frac{\frac{1}{T_R}}{\frac{1}{T_K}} \left(= \frac{T_K}{T_R}\right).$$

Si nous nous limitons aux impuretés de moment orbital nul, l'interaction (3) est leur principal mécanisme de relaxation et

(6) $$\tau_e = T_K \frac{A^2}{\Gamma^2}.$$

Alors

$$\alpha(R) = [a(R)]^2 \left(\frac{\theta_F}{\theta}\right)^2 \frac{S(S+1)}{1+(\omega_e\tau_e)^2},$$

avec

$$a(R) = \left(\frac{2}{3\pi^2}\right)^2 (\Omega k_F^3)^2 f(2k_F R).$$

[En prenant pour R la distance $d$ entre plus proches voisins, on a $a(d) = 4{,}3.10^{-2}$ pour l'yttrium, $2{,}9.10^{-2}$ pour le lanthane.]

D'autre part,

(7) $$\omega_e\tau_e = \frac{16}{9\pi}\left(\frac{E_F}{\Gamma}\right)^2 \left(\frac{\hbar\omega_e}{k_B\theta}\right) > 10^3 \frac{\hbar\omega_e}{k_B\theta}.$$

En champ « fort » ($H \sim 10^4$ gauss), $\hbar\,\omega_e/k_B \sim 1$°K et $\omega_e\tau_e \gg 1$ ; donc

(8) $$\alpha(R) \sim \left(\frac{9\pi}{16}\right)^2 [a(R)]^2 \left(\frac{\Gamma^2}{\hbar\omega_e E_F}\right)^2 S(S+1),$$

$\alpha$ est indépendant de la température et vaut environ $10\,S(S+1)$ pour les premiers voisins d'une impureté, dans le lanthane ou l'yttrium.

En champ « faible », au contraire ($H \sim 10$ gauss ou moins), il est facile d'obtenir $\omega_e\tau_e \ll 1$ ($\theta \gg 1$°K), et alors

(9) $$\alpha(R) \sim S(S+1)[a(R)]^2 \left(\frac{\theta_F}{\theta}\right)^2,$$

$\alpha$ est indépendant de A et $\Gamma$; à 20°K, dans l'yttrium, $\alpha \sim 2.10^4\,S(S+1)$ pour les premiers voisins d'une impureté, $\alpha \sim 8.10^3\,S(S+1)$ dans le lanthane ($\alpha_0$ désignera, par la suite, la valeur de $\alpha$ pour les premiers voisins).

En vertu de (5), des noyaux situés plus ou moins loin d'une impureté n'ont pas le même temps de relaxation. Le temps de relaxation global $T_1$ résulte de trois mécanismes que nous allons maintenant comparer grossièrement : 1° le mécanisme de Korringa ($T_K$); 2° la diffusion de spin, à partir

des noyaux proches des différents atomes d'impuretés ($T_D$); 3° enfin, chaque noyau est soumis, d'après (4), à l'action de toutes les impuretés; nous appelons $T_I$ le temps de relaxation macroscopique correspondant à ce processus [pour simplifier, nous remplaçons la fonction $f(\rho)$ par $1/\rho^3$].

En supposant que le mécanisme responsable de la diffusion est l'interaction entre noyaux voisins semblable à (4) (l'interaction dipolaire étant nettement plus faible), le calcul classique de diffusion [3] conduit à la formule

(10)
$$\frac{T_K}{T_D} \sim \frac{4\pi d^3}{\Omega}\, x\, \alpha_0^{\frac{1}{4}} (\omega_1 T_K)^{\frac{3}{4}}$$

$x$, concentration atomique;

$$\hbar\omega_1 = \frac{A^2 (\Omega k_F^3)^2 f(2 k_F d)}{4\pi^3 E_F};$$

$$\omega_1 T_K = \frac{a\theta_F}{\theta}.$$

D'autre part, en définissant $T_I$ par les conditions

$$M_z(t=0)=0, \qquad M_z(T_I) = M_z(\infty)\left[1-\frac{1}{e}\right],$$

nous pouvons évaluer $T_I$ en calculant

$$\left\langle \exp - \frac{t}{T_K}\sum_j \alpha(R_j) \right\rangle,$$

la somme $\sum_j$ s'étendant à toutes les impuretés et le crochet $\langle\ \rangle$ désignant une moyenne statistique sur tous les noyaux; nous trouvons ainsi (en posant $\lambda = 4\pi\, d^3/3\Omega \sim 5$) :

— pour $\pi\lambda^2 x^2 \alpha_0 \gg 1$ :

(11)
$$\frac{T_K}{T_I} \sim 4\lambda^2 x^2 \pi \alpha_0;$$

— au contraire, pour $\pi\lambda^2 x^2 \alpha_0 \sim 1$ :

(12)
$$\frac{T_K}{T_I} \ll 1.$$

*Cas des champs forts* ($\omega_e \tau_e \gg 1$). — $\alpha_0$ étant dans ce cas de l'ordre de 100 à 150, nous avons $T_K/T_I \ll 1$, d'après (12), pour $x < 1$ % environ; donc, seule la diffusion peut apporter une correction à $T_K$ et ceci se produit aux températures inférieures à $\theta_1 \sim k\theta_F x^{1/3}$ ($k$, facteur numérique de l'ordre de quelques unités).

*Champs faibles* ($\omega_e \tau_e \ll 1$, sauf peut-être au-dessous de 1°K). — Dans ce cas, $\alpha_0 = \mathrm{Cte}/\theta^2$; $\alpha_0$ prend de très grandes valeurs aux basses températures; donc

$$\frac{T_K}{T_I} \sim 4\lambda^2 x^2 \pi \alpha_0 \qquad \text{et} \qquad T_I = \mathrm{Cte} \times \theta,$$

alors que $T_D = Cte \times \theta^{1/4}$; il existe donc un domaine de température, $\theta < \theta_2$, où $T_I < T_D$. Nous trouvons $\theta_2 \sim 2S(S+1)\, x^{4/3}\, \theta_F$ pour le lanthane ou l'yttrium (ceci pour des concentrations égales ou inférieures à 1 %); et l'on vérifie sans peine que le mécanisme de Korringa est faible par rapport aux deux autres, au-dessous de $\theta_3 \sim 0{,}3\, T_F\, x^{4/3}$ $(\theta_3 \gg \theta_2)$.

*En conclusion*, à température croissante, on peut donc prévoir comme mécanismes prépondérants de relaxation : au-dessous de $\theta_2$, le processus (3) pour lequel le temps de relaxation est proportionnel à la température, résultat assez inhabituel dans un métal; entre $\theta_2$ et $\theta_3$, la diffusion; au-dessus de $\theta_3$, enfin, la relaxation ordinaire de Korringa.

Les phénomènes se compliquent encore dans le cas des champs intermédiaires (100 à 1000 gauss); la séparation des divers domaines de température est encore possible, mais hasardeuse.

Nous préparons des mesures de $T_I$ en champ faible et à basse température pour vérifier ces conclusions.

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) P. G. DE GENNES, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 510.
(2) RUDERMANN et KITTEL, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 99.
(3) *Voir*, par exemple, P. G. DE GENNES, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, n° 4, 1958, p. 345.

(*Physique des Solides* et *Institut d'Électronique*, *Faculté des Sciences, Centre d'Orsay*.)

RÉACTEURS NUCLÉAIRES. — *Sur la mesure de basses réactivités par modulation sinusoïdale de source.* Note (*) de MM. **Maurice Surdin**, **Constantin Kassimatis** et **Jean Valat**, présentée par M. Francis Perrin.

On décrit une méthode de mesure de la réactivité d'un réacteur sous-critique. La réactivité est obtenue à partir de la mesure de la différence de phase entre la modulation de la source et la modulation, qui en résulte, du nombre des neutrons dans le réacteur.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit une méthode de mesure de la réactivité d'un réacteur sous-critique par modulation de source. Cependant, cette méthode a l'inconvénient de nécessiter la connaissance du rapport $s_M/s_0$, ainsi que la constance de $s_M$ au cours des mesures.

La présente Note décrit une méthode de mesure de la réactivité affranchie de ces inconvénients.

Dans la conception de cette méthode nous avons été guidés par la similitude qui existe entre l'équation différentielle donnant le nombre des neutrons dans un réacteur et l'équation différentielle régissant un circuit électrique.

Utilisant les notations de la Note précédente, l'équation différentielle donnant $n$ s'écrit :

$$\frac{d^2n}{dt^2} + (\alpha + \lambda)\frac{dn}{dt} - \frac{\lambda \delta k}{\theta} n = \frac{ds}{dt} + \lambda s. \tag{1}$$

Considérons une source modulée sinusoïdalement de la forme

$$s = s_0 + s_M(1 + m \cos \omega t), \tag{2}$$

où $\omega$ est la pulsation de la source extérieure au réacteur et $m$ la profondeur de modulation.

On choisit $\omega$ de sorte qu'on ait $\omega^2 \gg \alpha\lambda$; dans ces conditions, la « réponse sinusoïdale » du réacteur s'écrit :

$$n = \frac{m s_M}{\sqrt{(\alpha+\lambda)^2 + \left(\omega + \frac{\lambda \delta k}{\theta \omega}\right)^2}} \cos(\omega t + \varphi + \psi), \tag{3}$$

avec

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega}{\lambda} \quad \text{et} \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{\alpha + \lambda}{\omega + \frac{\lambda \delta k}{\theta \omega}}. \tag{4}$$

La différence de phase $(\varphi + \psi)$, entre la phase de la source et celle de $n$, est donnée par l'équation

$$\operatorname{tg}(\varphi + \psi) = \frac{\frac{\omega}{\lambda} + \frac{\alpha + \lambda}{\omega + \frac{\lambda \delta k}{\theta \omega}}}{1 - \frac{\omega(\alpha + \lambda)}{\lambda\left(\omega + \frac{\lambda \delta k}{\theta \omega}\right)}}. \tag{5}$$

Tenant compte de la condition imposée sur le choix de $\omega$, on a

$$(6) \qquad \operatorname{tg}(\varphi + \psi) \cong -\frac{\omega}{\alpha}.$$

La mesure de la réactivité est ramenée, dans cette méthode, à la mesure d'un angle de déphasage (²).

Si l'on détermine la différence de phase entre $n$ et $s$ en considérant le point d'intersection de deux droites : l'une correspondant au $dn/dt$ maximal, l'autre à la valeur moyenne de $n$. Si, d'autre part, on considère que l'erreur sur la mesure de la phase est due aux fluctuations statistiques sur la mesure de $n_0$, on trouve que l'erreur relative minimale est obtenue quand $\omega \cong \alpha$.

Dans ces conditions, et si $m = 1$, l'erreur relative s'écrit :

$$(7) \qquad R \cong 2{,}8\sqrt{\frac{s_0(\beta - \delta k)}{2\varepsilon s_M s_m T}},$$

où $s_m$ est l'intensité moyenne de la source et T la durée de la mesure.

Pour les générateurs de neutrons $s_m$ est généralement une constante, quel que soit le mode de modulation utilisé. Dans ces conditions, l'erreur donnée par (7) est supérieure à celle calculée pour la méthode précédente (¹).

Le rapport des deux erreurs relatives, toutes choses égales par ailleurs, est sensiblement égal à trois fois la racine carrée de l'inverse du rapport des amplitudes respectives.

En cours de démarrage d'un réacteur, si $\alpha$ varie dans de larges limites, par exemple entre 20 et 5 000 $s^{-1}$, on choisira deux ou trois valeurs pour $\omega$ selon la précision demandée sur $\alpha$.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(¹) C. KASSIMATIS, M. SURDIN et J. WEILL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3456.

(²) Dans la pratique, pour faciliter la modulation de la source, on a avantage à utiliser une modulation rectangulaire au lieu d'une modulation sinusoïdale.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interactions inélastiques $\pi^-$-nucléon à deux bras à* 7 GeV. Note (*) de M$^{me}$ **Ileana Andreesco**, M. **Călin Beşliu**, M$^{me}$ **Tatiana Beşliu**, M. **Titus Ciudin**, M$^{lle}$ **Anişoara Constantinesco**, M$^{mes}$ **Cleopatra Gherbanovski** et **Victoria Păsărică**, transmise par M. Horia Hulubei.

Les travaux théoriques [(1) à (4)], considérant la collision méson $\pi^-$-nucléon comme une interaction périphérique caractérisée par l'échange d'un boson virtuel, sont généralement confirmés par l'expérience.

Nos recherches ont porté sur les interactions inélastiques à deux bras — méson $\pi^-$-nucléon — à l'énergie de 7 GeV et à l'aide des émulsions nucléaires.

Par le dépouillement au long des traces des mésons dans des émulsions nucléaires Nikfi, on a trouvé 50 interactions pion-proton.

Ces interactions ont été identifiées comme :

| | |
|---|---|
| 1° $\pi^- + p \to \pi^- + p$, | 4 événements; |
| 2° $\pi^- + p \to \pi^- + p + k\,\pi^0$, | 19 événements; |
| 3° $\pi^- + p \to \pi^- + \pi^+ + n + k\,\pi^0$, | 11 événements; |
| Non identifiées, | 16 événements. |

L'identification des traces a été faite par la méthode des diffusions multiples ($D > 2\,D_{\text{bruit}} = 0{,}156\ \mu$) et du dénombrement des grains (12).

L'erreur relative moyenne a été évaluée à 20 % pour le moment P et 3 % pour $g/g_0$.

Les résultats obtenus sont :

Dans le tableau I on trouve les valeurs moyennes les plus importantes. Elles correspondent aux valeurs obtenues par d'autres travaux [(7), (8), (10)].

Dans la distribution des moments des mésons $\pi$ (*fig.* 2) on remarque un groupe dont le moment se situe entre 1 et 1,8 GeV groupe qu'on retrouve dans la distribution angulaire pour cos $\theta$ allant de 0,8 à 1.

Dans les limites de la signification statistique les deux pions de l'interaction (3°) se dirigent l'un en avant, l'autre en arrière. Ce résultat paraît être d'accord tant avec le caractère « glancing » du choc qu'avec la formation d'un isobare.

Par la comparaison des distributions angulaires et des moments dans C. M. S., nous retrouvons les caractéristiques connues d'une interaction périphérique.

D'ailleurs, le groupe des protons à moment élevé correspond au cos $\theta_p$ variant entre — 0,8 et — 1.

La distribution d'inélasticité des protons dans le système miroir prouve l'existence de deux maximums, dont les valeurs moyennes sont $\overline{K}_1 = 0{,}158$ et $\overline{K}_2 = 0{,}671$, le premier correspondant aux protons à moments élevés.

En supposant l'existence d'une interaction périphérique avec échange d'un seul méson virtuel, on obtient

$$K = \frac{m_\pi}{M} \approx 0,15.$$

La concordance entre cette valeur et celle que nous avons obtenue ($\overline{K}_1 = 0,158$) est significative. Les moments transverses moyens des protons pour les deux groupes d'inélasticité sont

$$\overline{P}_{y_1} = (0,232 \pm 0,046) \quad \text{GeV/C} \qquad \text{et} \qquad \overline{P}_{y_2} = (0,38 \pm 0,07) \quad \text{GeV/C}.$$

| $\bar{P}_\pi$ | $\bar{P}_{\perp\pi}$ | $\alpha_\pi = \frac{\vec{N} - \overleftarrow{N}}{\vec{N} + \overleftarrow{N}}$ | $\bar{P}_p$ | $\bar{P}_{yp}$ | $\alpha_p$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.537 ± 0.1 | 0.223 ± 0.05 | 0.5 | 0.888 ± 0.16 | 0.211 ± 0.04 | - 0.33 | |
| 0.62 ± 0.07 | 0.31 ± 0.04 | 0.583 ± 0.07 | 0.92 ± 0.08 | 0.3 ± 0.06 | - 0.8 | (7) |
| 0.75 ± 0.08 | 0.379 ± 0.03 | 0.62 ± 0.04 | — | 0.262 ± 0.03 | — | (8) |
| 0.696 ± 0.06 | 0.347 ± 0.03 | 0.84 | 0.572 ± 0.04 | 0.334 ± 0.03 | — | (10) |
| ($\pi^-$) 0.595 | 0.233 ± 0.02 | 0.75 | — | — | | (9) |

Fig. 1.

Ces deux valeurs aboutissent aux rayons moyens d'interaction $4,3 . 10^{-14}$ cm et $2,7 . 10^{-14}$ cm; donc les interactions ayant une petite inélasticité se produisent à la périphérie du nucléon.

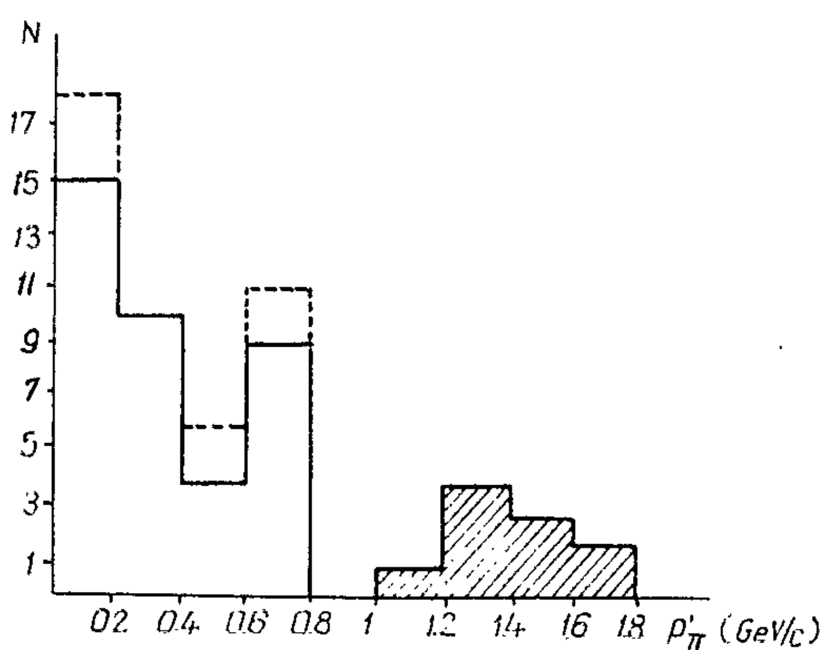



Fig. 2.

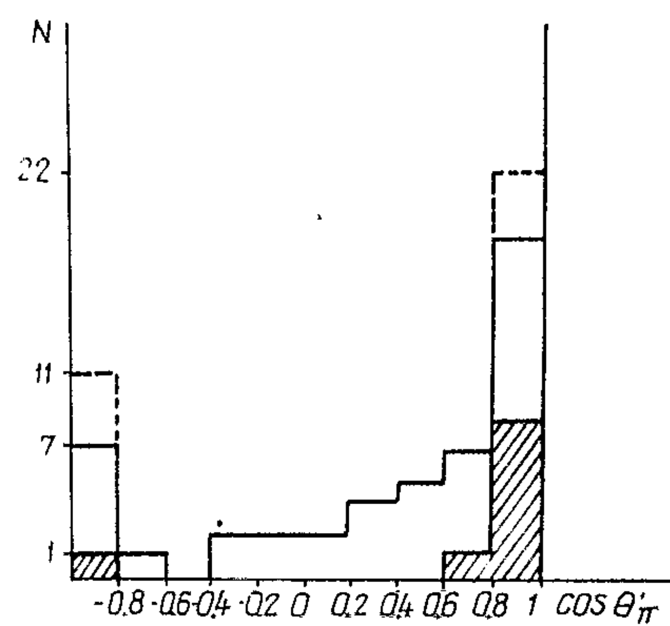
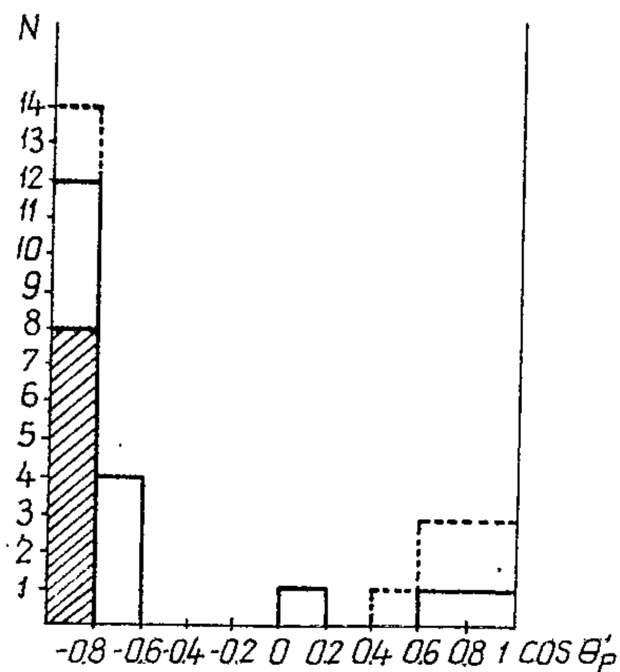



Fig. 3.

Fig. 2. — Distribution des moments pour $\pi^\pm$ (C. M. S.) :
Identifiés (48 branches) : $\overline{p}' = 0,537$ GeV/C;
Totaux (55 branches) : $\overline{p}'_{tot} = 0,518$ GeV/C.

Fig. 3. — Distribution angulaire de mésons $\pi^\pm$ (C. M. S.) :
Identifiés (48 branches) : $\overline{\cos \theta'} = 0,376$; $\alpha = 0,5$;
Totaux (55 branches) : $\overline{\cos \theta'_{tot}} = 0,34$; $\alpha_{tot} = 0,455$.

L'assymétrie arrière des protons à moments élevés, semble indiquer, en accord avec les travaux [(8), (9), (10)], une superposition des collisions périphériques et centrales.



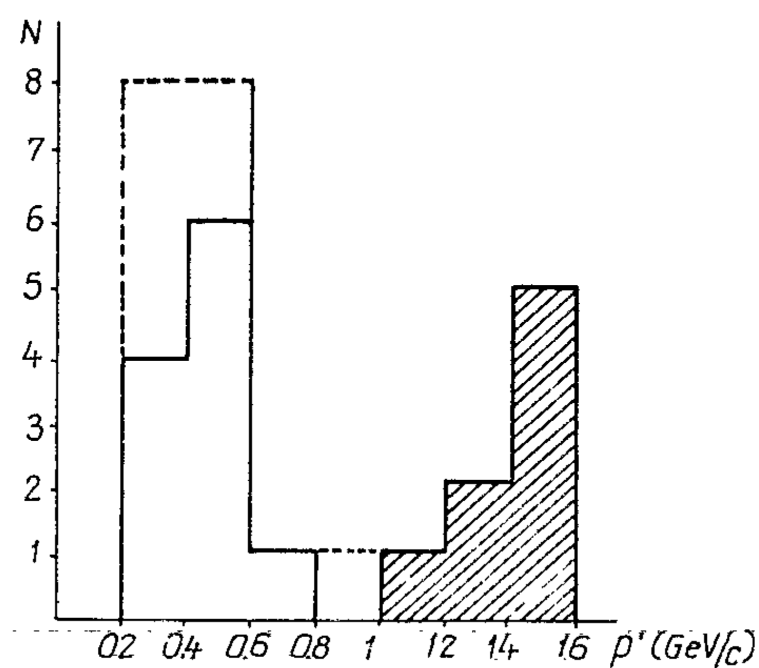




Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Distribution angulaire de protons (C. M. S.) :
Identifiés (19) : $\overline{\cos\theta'} = -0,664$; $\alpha = -0,33$;
Totaux (26) : $\overline{\cos\theta'_{tot}} = -0,452$; $\alpha_{tot} = -0,46$.

Fig. 5. — Distribution des moments pour les protons (C. M. S.) :
Identifiés (19) : $\overline{p'} = 0,888$ GeV/C;
Totaux (26) : $\overline{p'_{tot}} = 0,763$ GeV/C.

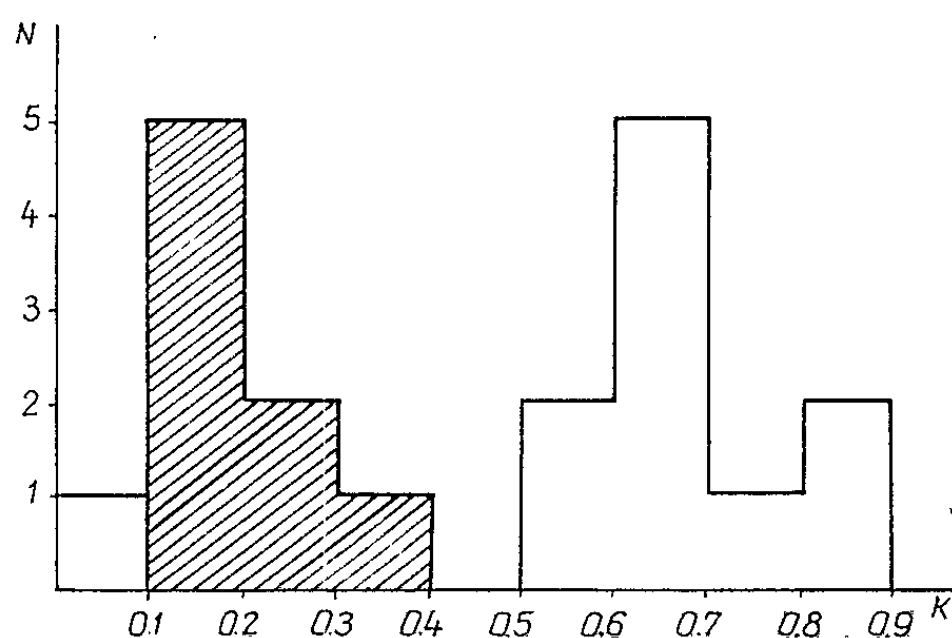



Fig. 6. — Inélasticité des événements $\pi^- - p$ (2°) :
$\overline{K}_1 = 0,158$ ( 9 événements);
$\overline{K}_2 = 0,671$ (10 événements).

L'existence de deux groupes d'inélasticité, corrélés à deux rayons d'interaction et à deux valeurs de la masse effective trouvées par nous, permettent de mieux préciser le caractère périphérique de l'interaction et de calculer sa fréquence (0,42 ± 0,15).

(*) Séance du 25 mars 1963.

(1) D. I. BLOHINTZEV, V. S. BARASHENKOV et B. M. BARBASHOV, жэтф, 38, 1959, p. 417.

(2) D. I. BLOHINTZEV et WANG YUNG, Dubna, P-576, 1960.

(3) F. SALTZMAN et G. SALZMAN, *Phys. Rev. Lett.*, 5, 1960, p. 377; *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1541.

([4]) S. D. DRELL, *High Emergy Physics above* 10 GeV, Private report, C. E. R. N., 1961.
([5]) G. MAENCHEN, B. FOWLER, W. H. POWELL et R. W. WIGHT, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 850.
([6]) I. DERADO, *N. C.*, 15, 1960, p. 853.
([7]) V. A. BELEAKOV, VAN SHU FEN, V. V. GLAGOLEV, A. DALHAŞOV, R. M. LEBEDEV, N. N. MELNIKOVA, V. A. NIKITIN, V. PETRJILKA, V. A. SVIRIDOV, M. SUK et K. D. TOLSTOV, ЖЭТФ, 39, 1960, p. 937.
([8]) H. G. BIRGER, VAN KAN CIAN, VAN TSIU-TZEN, DIN DA-TZAO, I. V. KATÎŞEV, F. M. KLADMITZKAIA, D. K. KOPÎLOVA, V. B. LIUBINOV, NGUEN DIN TÎ, A. V. NIKITIN, M. I. PODGORETZKI, M. I. SOLOVEV et Z. TRKA, Dubna, P-789, 1961.
([9]) F. GROTE, U. KRECKER, U. KUNDT, K. LANIUS, G. MANSKE et H. W. MEIER, *Nucl. Phys.*, 24, 1961, p. 300.
([10]) F. GROTE, *Nucl. Phys.* (sous presse).
([11]) CH. PEYROU, *High Energy Physics above* 10 GeV, Private report, C. E. R. N., 1961.
([12]) BARKAS et YOUNG, U. C. R. L., 3579, 1954.
([13]) R. T. FELD, *Annals Phys.*, 1, 1957, p. 58.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Université de Bucarest.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Thermogenèse de mouillage par le méthanol de matériaux cellulosiques à taux d'humidité variable.* Note (*) de MM. **Edward Balcerzyk** [1], **Pierre Boivinet**, **Édouard Calvet** et **Kazimierz Hempel** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [2] nous avons présenté les résultats relatifs au mouillage de matériaux cellulosiques secs par l'eau et le méthanol séparément. Nous étudions ici l'interaction du méthanol et de l'eau sur la cellulose en immergeant dans l'alcool des échantillons correspondant à des taux variables d'humidité. Tous les résultats sont rapportés à 1 g de cellulose séchée sous vide sur $P_2O_5$ à 50°.

Les effets thermiques parasites mentionnés dans la Note [2] ont été éliminés en utilisant un montage expérimental différent (*fig.* 1), l'échantillon est fixé sur un fil fin d'acier inoxydable et immergé dans du mercure au fond de la cellule calorimétrique, sous la couche de méthanol. Après stabilisation, on opère le mouillage par remontée de l'échantillon.

Le tableau I donne les chaleurs de mouillage de quelques fibres de viscose : fibranne ordinaire Fo, fibranne de haute qualité Fa, rayonne *x*, câbles pour pneumatiques standard St, très bon (super) S et excellent (super super) SS (les lettres permettent de retrouver les résultats sur le tableau).

Tableau I.

*Chaleurs de mouillage de fibres de viscose à taux d'humidité variable, dans le méthanol.*

| | Échantillons. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Fo. | | X. | | St. | S. | | | SS. |
| Humidité (%) $H_2O$... | 5,7 | 7,1 | 5,1 | 8,0 | 5,9 | 5,3 | 7,3 | 8,6 | 7,9 |
| Effet négatif (cal/g)... | 0,10 | 0,47 | 0,69 | 0,40 | 0,66 | 0,54 | 0,72 | 0,8 | 0,89 |
| Effet positif (cal/g)... | 7,0 | 6,28 | 5,6 | 3,15 | 6,06 | 7,38 | 6,92 | 6,58 | 6,04 |
| Effet pour 0% $H_2O$ (cal/g)............ | 16,6 | | 13,5 | | 16,5 | 18,1 | | – | 15,2 |

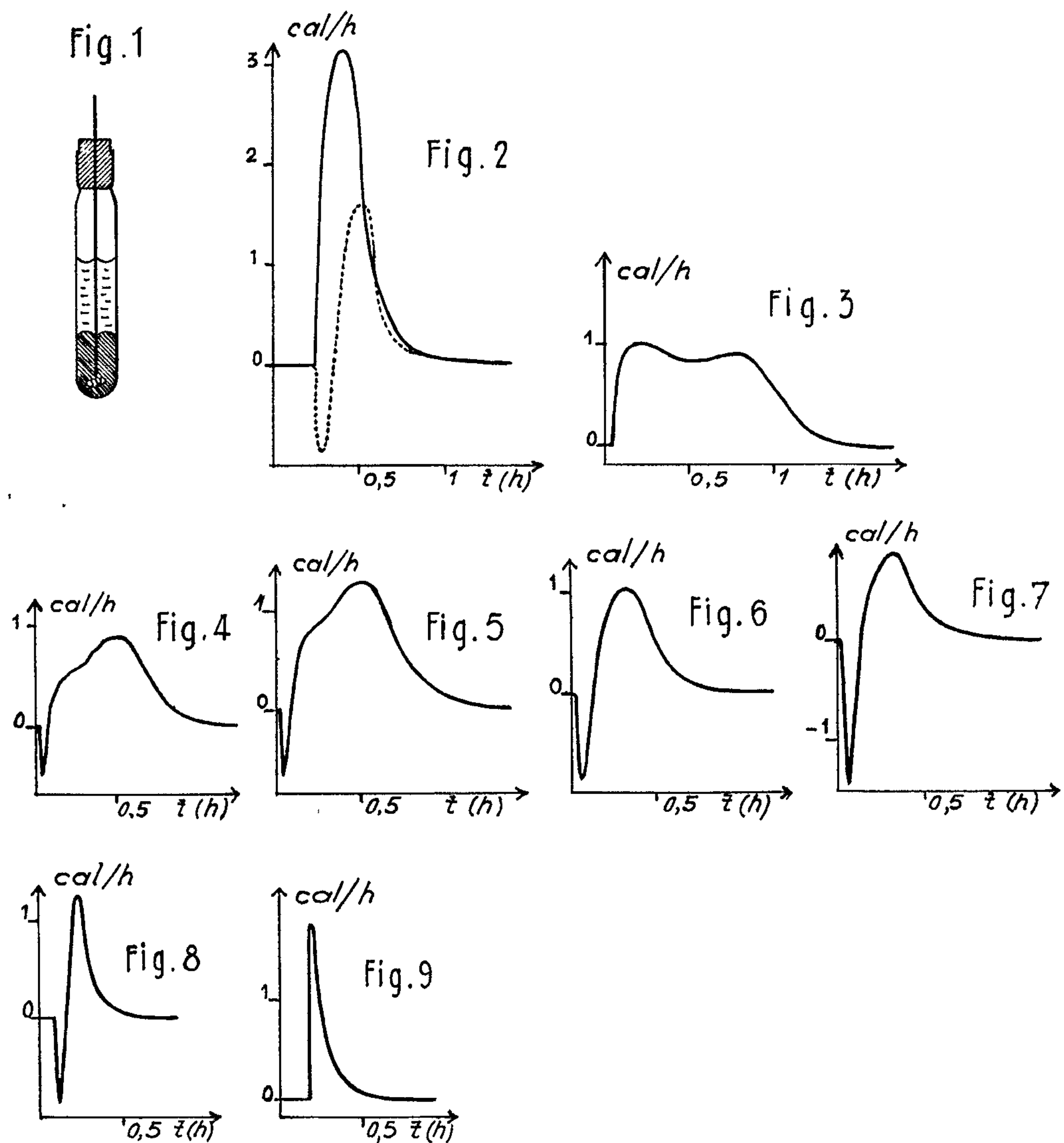
Nous observons que les chaleurs de mouillage par le méthanol sont fortement diminuées par l'eau résiduelle dans les fibres. Nous notons sur les thermogrammes correspondants l'apparition d'un effet endothermique. — Le thermogramme (*fig.* 2) représente le mouillage de la fibre SS-sèche (courbe *a*) et celui de la même fibre à 7,9 % d'humidité (courbe *b*). Le même type de courbe se retrouve pour toutes les fibres viscoses étudiées.

Le tableau II et les figures 3 à 9 donnent la variation de l'effet thermique pour des taux d'humidité passant de 0 à 25 % sur la fibre Fa.

TABLEAU II.

*Chaleurs de mouillage de fibranne de viscose à taux d'humidité variable, dans le méthanol.*

| Humidité (%) $H_2O$...... | 0 | 0,9 | 2,4 | 4,4 | 6,7 | 7,8 | 11,0 | 13,5 | 16,1 | 18,2 | 25,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Effet négatif (cal/g)..... | 0 | 0,24 | 0,35 | 1,00 | 0,78 | 1,15 | 1,62 | 0,52 | 0,16 | 0 | 0 |
| Effet positif (cal/g)..... | 15,7 | 9,30 | 8,04 | 5,88 | 5,62 | 5,17 | 4,68 | 4,11 | 3,01 | 3,04 | 3,48 |




Pour le produit sec le phénomène est purement exothermique. Quand le taux d'humidité augmente nous observons l'apparition d'un effet endothermique d'importance croissante jusqu'à 11 % d'humidité puis décroissant pour s'annuler à partir de 18 % d'humidité. Simultanément la partie

positive du thermogramme décroît jusqu'à un taux d'humidité de l'ordre de 16 %. La courbe, d'abord aplatie (*fig.* 3) devient plus aiguë, le premier maximum disparaît et à partir de 18,2 % d'humidité, le thermogramme devient identique à celui qui correspond au mouillage dans l'eau.

L'étude que nous poursuivons de telles interactions de deux liquides au niveau des fibres semble de nature à éclairer certains aspects des problèmes de structures.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) De l'Instytut Wlôkien Sztuczmych i Syntetycznych à Lodz (Pologne) boursiers du Gouvernement français par l'A.S.T.E.F.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3674.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 5e, Bouches-du-Rhône.*)

CAPILLARITÉ. — *L'influence de la quantité des dipôles dans les mélanges liquides sur le potentiel électrique des gouttes tombantes.* Note (*) de M. **Constantin Sălceanu**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur étudie expérimentalement les solutions de nitrobenzène et d'acétone comme liquides dipolaires, dans le benzène non polaire, pour suivre l'allure du potentiel électrique de la goutte tombante en fonction de la fraction molaire du liquide dipolaire. Il trouve une saturation du potentiel vers la fraction molaire 0,35 pour les deux cas étudiés.

Dans les Notes antérieures [1] concernant le potentiel électrique, produit par la chute d'une goutte de liquide sur la platine d'un électromètre sensible, nous avons étudié, seul ou en collaboration, le comportement de la charge électrique d'une goutte d'eau tombante : 1° en fonction de la grandeur du potentiel électrique appliqué à l'électrode d'échappement de la goutte, tout en conservant la distance entre celle-ci et la platine de l'électromètre, et 2° en appliquant quatre potentiels auxiliaires différents. On a mesuré ainsi la variation du potentiel électrique de la goutte tombante en fonction de la distance entre l'électrode d'échappement de la goutte et la platine de l'électromètre. Des expériences semblables ont porté sur d'autres liquides et nous sommes arrivé à la conclusion que la méthode de la goutte tombante peut servir à distinguer un liquide polaire d'un liquide non polaire.

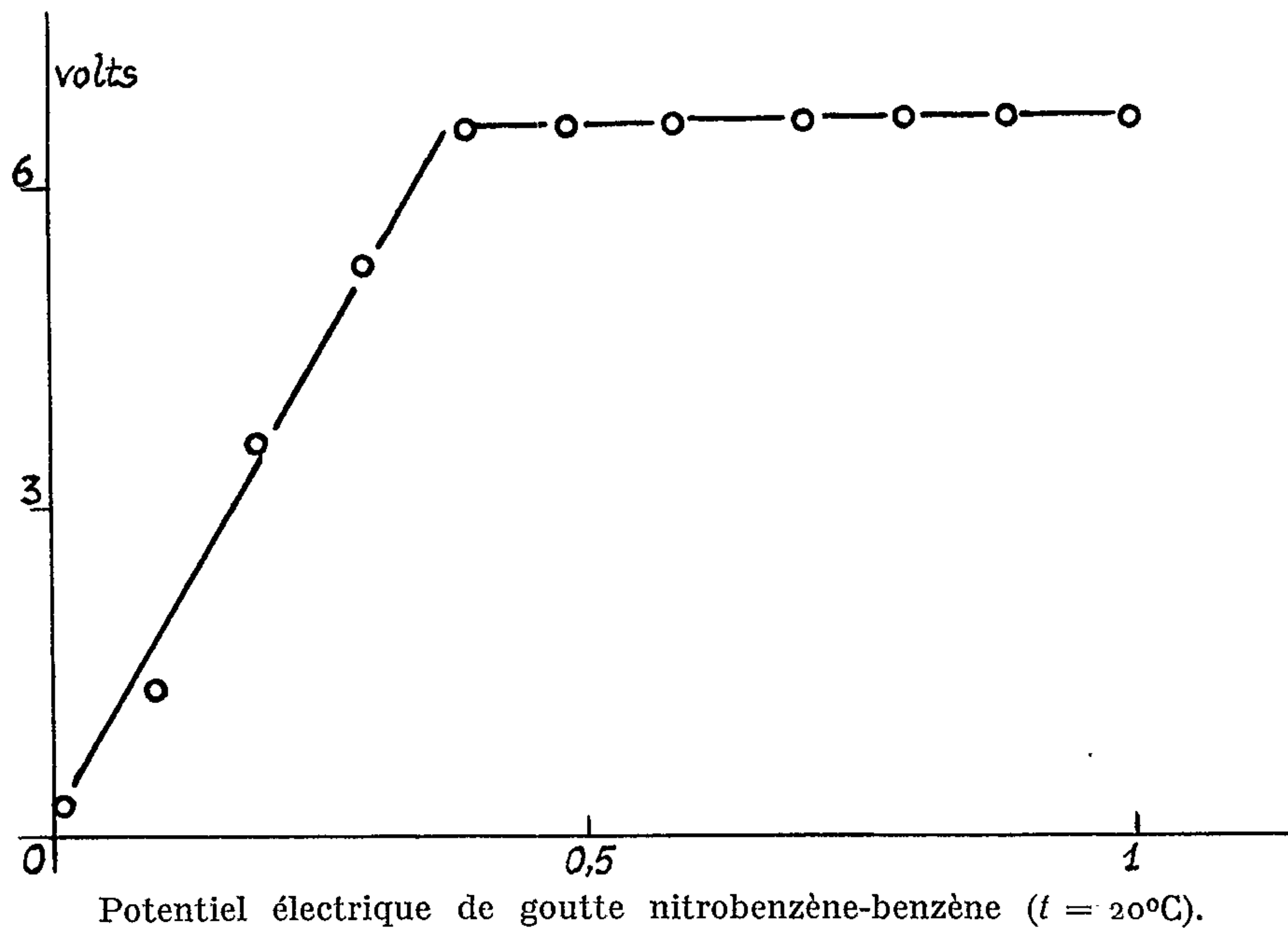
La Note présente vient appuyer l'assertation précédente sur la séparation qu'on peut faire entre les liquides, par l'étude expérimentale des mélanges entre les liquides polaires et non polaires. A ce propos, nous avons étudié deux mélanges : le nitrobenzène dans le benzène et l'acétone dans le benzène, en recherchant la variation du potentiel électrique de la goutte tombante en fonction de la fraction molaire du liquide dipolaire. On cherchait, dans cette étude, à voir à quel moment intervient la saturation électrique dans le mélange étudié.

En travaillant avec un dispositif décrit dans les Notes antérieures, la goutte ayant une surface de détachement circulaire, correspondant à un diamètre de 5 mm et en gardant une distance de 9 mm entre l'électrode d'échappement et la platine de l'électromètre, nous avons dressé deux tableaux comprenant les résultats expérimentaux obtenus. Les notations ($f$) concernent les fractions molaires des liquides dipolaires.

Le diagramme (*figure*) représente la variation du potentiel électrique de la goutte tombante avec des mélanges nitrobenzène-benzène, en fonction de la fraction molaire du nitrobenzène. Elle montre que les dipôles du nitrobenzène assurent une saturation du phénomène vers la valeur $f = 0{,}35$ de la fraction molaire du nitrobenzène. Une saturation semblable s'obtient avec les solutions d'acétone dans le benzène, montrant que la quantité des dipôles, dans les deux cas étudiés, est le facteur qui

| Mélange nitrobenzène-benzène. | | Mélange acétone-benzène. | |
|---|---|---|---|
| Benzène | 0,25 V | Benzène | 0,25 V |
| $f_1 = 0,096$ | 1,25 | $f_1 = 0,108$ | 2,71 |
| $f_2 = 0,191$ | 3,62 | $f_2 = 0,212$ | 4,10 |
| $f_3 = 0,290$ | 5,25 | $f_3 = 0,319$ | 6,25 |
| $f_4 = 0,390$ | 6,5 | $f_4 = 0,421$ | 6,5 |
| $f_5 = 0,482$ | » | $f_5 = 0,527$ | » |
| $f_6 = 0,580$ | » | $f_6 = 0,624$ | » |
| $f_7 = 0,692$ | » | $f_7 = 0,721$ | » |
| $f_8 = 0,791$ | » | $f_8 = 0,815$ | » |
| $f_9 = 0,890$ | » | $f_9 = 0,900$ | » |
| Nitrobenzène | » | Acétone | » |

assure la saturation du phénomène pour une fraction molaire donnée, saturation qui ne dépend pas de la nature du dipôle en expérience.




Potentiel électrique de goutte nitrobenzène-benzène ($t = 20^\circ$C).

Nous avons étudié expérimentalement aussi les mélanges dipolaires eau-acétone, en fonction de la fraction molaire de l'eau, et nous avons obtenu, pour toutes les fractions molaires étudiées, un palier parfait. Cela montre aussi que les substances dipolaires n'interviennent, dans le phénomène électrique de la goutte tombante, que par leur présence seulement, et non par la valeur absolue du moment dipolaire.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1657; 255, 1962, p. 1299; 256, 1963, p. 142; 256, 1963, p. 410.

(*Université de Timisoara, Roumanie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique de la transformation de la phase* $\beta$ *retenue par trempe depuis le domaine* $\beta + \gamma_1$ *dans l'alliage uranium-niobium à* 2,5 at. Nb %. Note (*) de MM. **Claude Collot** et **René Faivre**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont utilisé le dilatomètre isotherme de faible inertie, mis au point par M. Degois [1], pour déterminer les courbes de début et de fin de transformation de la phase $\beta$ retenue par trempe depuis le domaine $\beta + \gamma_1$ dans l'alliage uranium-niobium à 2,5 at. Nb % et étudier la cinétique de cette transformation. Ils estiment à 14 500 cal/mole environ l'énergie d'activation de cette transformation.

Nous avons montré dans une Note précédente [2] que la phase $\beta$ formée au cours du refroidissement ne peut pas être retenue, à la température ordinaire, par trempe depuis le domaine $\gamma$ dans les alliages uranium-niobium de composition hypoeutectoïdique. Par contre, on peut retenir cette phase par trempe depuis le domaine $\beta + \gamma_1$ de l'alliage à 2,5 at. Nb % à la double condition de maintenir l'alliage pendant 12 h à la température d'équilibre avant de le tremper et d'utiliser un liquide de trempe suffisamment énergique, par exemple une solution aqueuse de chlorure de potassium à 10 % qui, avec nos échantillons cylindriques de 4 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur, permet d'atteindre une vitesse de refroidissement de 700°C/s à 770°C.

L'échantillon ainsi trempé est monté sur le dilatomètre isotherme. La mise en température, effectuée par plongée de l'alliage dans un bain d'étain fondu, dure 2 s seulement. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se traduit par une contraction dont le début et la fin, extrêmement nets, définissent les instants $t_d$ et $t_f$ de début et de fin de transformation. On trace les courbes TTT en effectuant l'expérience à différentes températures.

Les courbes de la figure 1 définissent le début et la fin de transformation aux températures comprises entre 20 et 200°C. On peut les comparer aux courbes correspondantes de l'alliage uranium-molybdène à 2,8 at. Mo %. On voit immédiatement que le molybdène est un stabilisant de l'uranium $\beta$ plus efficace que le niobium.

Les courbes de dilatométrie isotherme représentent la loi de transformation de la phase $\beta$ de l'alliage car, en l'absence de phénomènes parasites, la contraction $-\Delta L$ de l'éprouvette est proportionnelle au taux d'avancement $x$ de la transformation. La figure 2 montre que les transformées $\log_{10}\{\log_e[1/(1-x)]\} = f(\log_{10} t)$ de ces courbes sont rigoureusement des droites.

Il en résulte que la loi de transformation isotherme s'écrit :

$$(1) \qquad (1-x) = \exp - (kt)^n.$$

Cette loi est satisfaite avec une bien meilleure précision que dans le cas des alliages uranium-chrome étudiés par Degois [3]. Le coefficient $k$

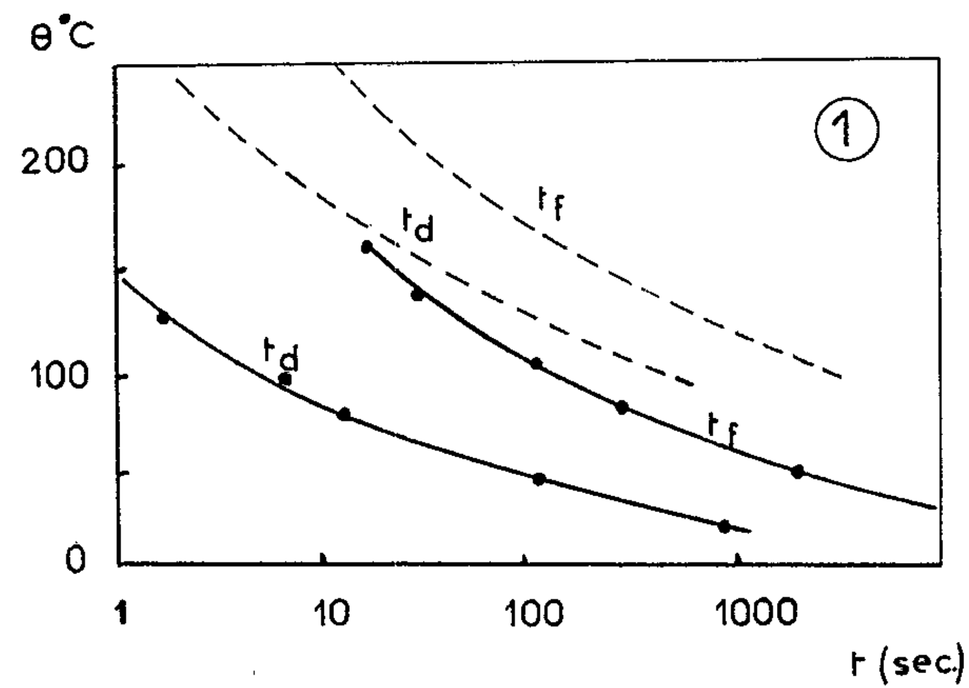



Fig. 1. — Courbes TTT obtenues sur l'alliage uranium-niobium à 2,5 at Nb % trempé depuis le domaine $\beta + \gamma_1$ par le procédé de trempe suivie de revenu isotherme.
Les courbes en pointillés correspondent à l'alliage uranium-molybdène à 2,8 at Mo %.

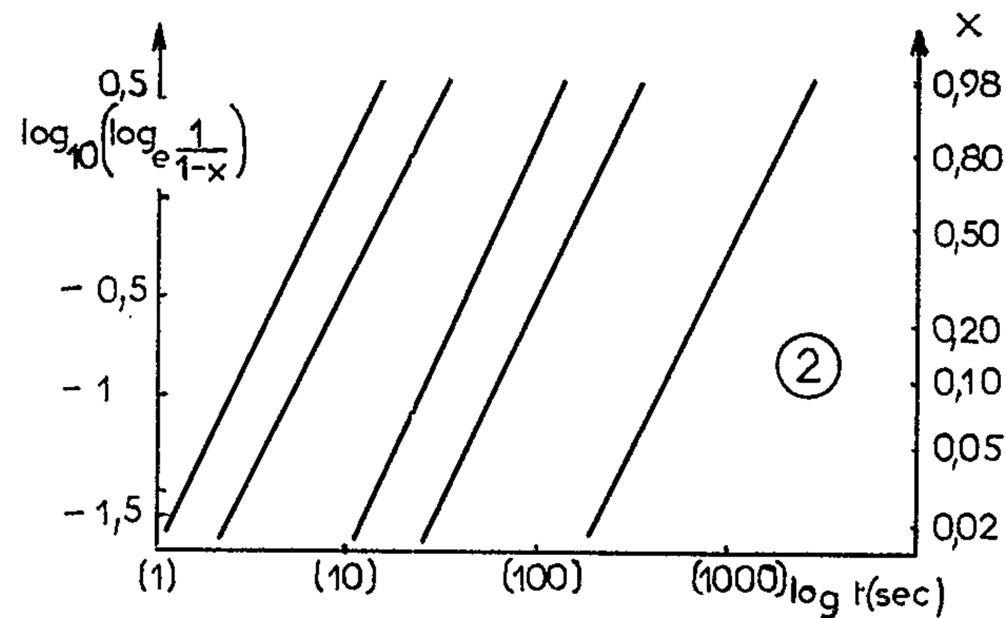



Fig. 2. — Transformées $\log_{10}\{\log.[1/(1-x)]\} = f(\log_{10} t)$ des courbes expérimentales $x = f(t)$ obtenues au cours de la transformation par revenu isotherme de la phase $\beta$ retenue dans l'alliage uranium-niobium à 2,5 at Nb % par trempe depuis le domaine $\beta + \gamma_1$.

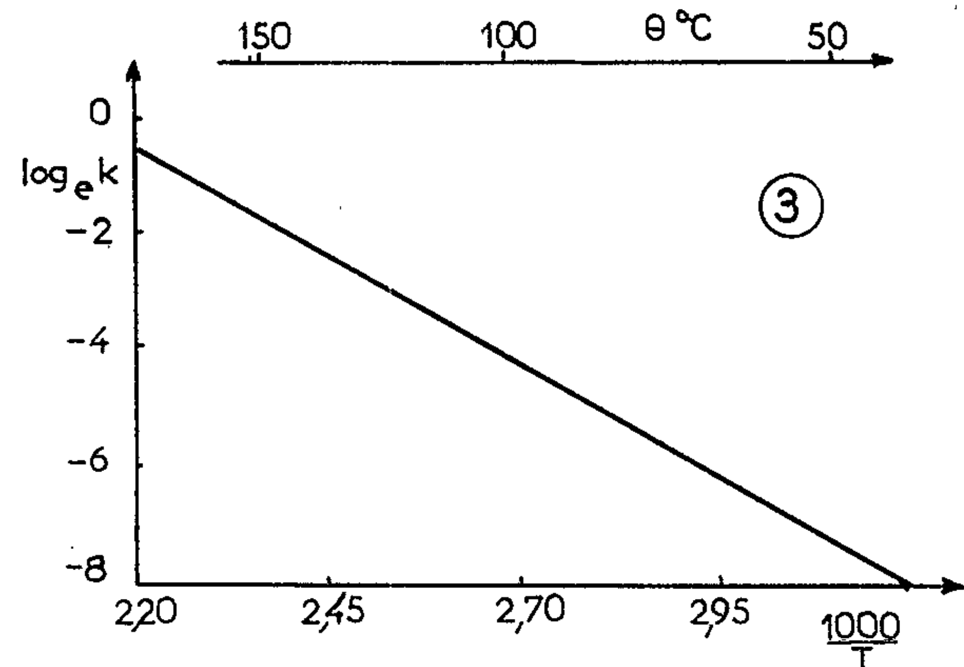



Fig. 3. — Variations du coefficient $k$ de l'équation $(1-x) = \exp-(kt)^n$ en fonction de l'inverse $1/T$ de la température absolue.

varie avec la température, mais l'exposant $n$ en est pratiquement indépendant comme le montre le tableau ci-après :

TABLEAU I.

*Variations du coefficient k et de l'exposant n en fonction de la température.*

| | Température (°C). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 50. | 82. | 98. | 127. | 155. |
| Coefficient $k$ ....... | $7,14.10^{-4}$ | $5,57.10^{-3}$ | $1,38.10^{-2}$ | $5,87.10^{-2}$ | $1,25.10^{-1}$ |
| Exposant $n$ ........ | 2,02 | 2,10 | 2,165 | 1,912 | 2,00 |

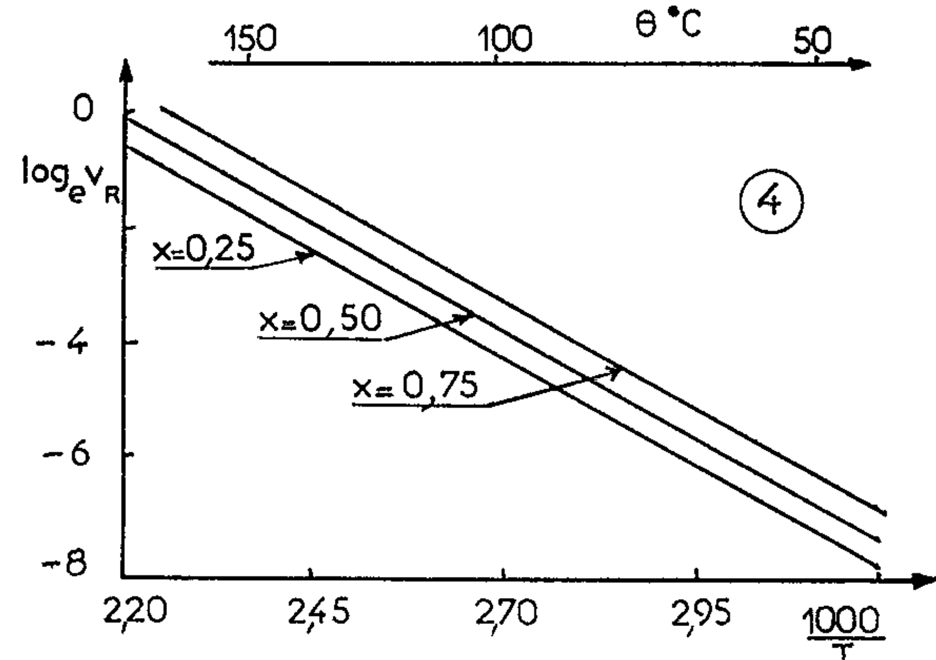



Fig. 4. — Variations, en fonction de l'inverse 1/T de la température absolue, de la vitesse vraie $v_R$ atteinte pour les degrés d'avancement $x$ = 0,25, 0,50 et 0,75 de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'alliage à 2,5 at Nb %.

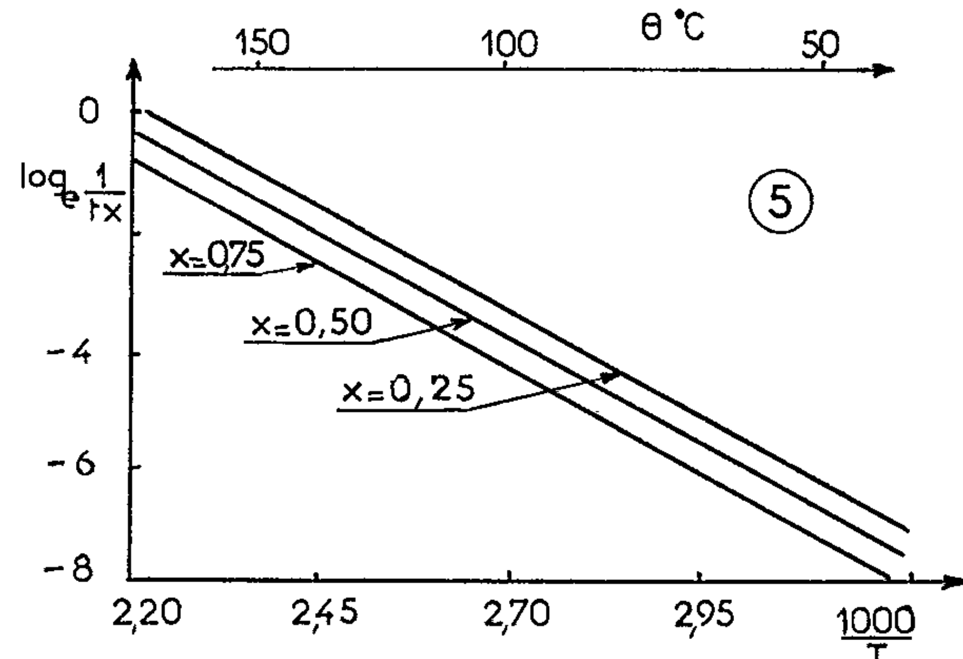



Fig. 5. — Variations, en fonction de l'inverse 1/T de la température absolue, de l'inverse $1/tx$ du temps nécessaire $tx$ pour que la transformation atteigne les degrés d'avancement $x$ = 0,25, 0,50 et 0,75.

L'énergie d'activation de la transformation a été déterminée à partir des lois de variations, avec la température, de chacune des trois grandeurs suivantes : $k$, coefficient de l'équation (1); $v_R = [1/(1-x)]\,(dx/dt)$, vitesse vraie de transformation; $1/tx$, inverse du temps $tx$ nécessaire pour que la transformation atteigne le taux d'avancement $x$. Les figures 3, 4

et 5 montrent que le logarithme de chacune de ces grandeurs varie linéairement en fonction de 1/T. Le tableau II ci-après donne les résultats obtenus par ces trois méthodes graphiques.

TABLEAU II.

*Mesure de l'énergie d'activation.*

| | Grandeur utilisée. | | |
|---|---|---|---|
| | $k$. | $v_R$. | $\frac{1}{tx}$. |
| Énergie d'activation (cal/mole).......... | 14 800 | 15 000 | 14 800 |

On voit que l'accord entre ces trois déterminations est satisfaisant. Cet accord peut être considéré comme une vérification de la validité de l'équation (1).

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) DEGOIS et FAIVRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3185.

(2) COLLOT et FAIVRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 661.

(3) DEGOIS, *Thèses*, Nancy, 1962.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E. N. S. M. I. M., Nancy et Département de Métallurgie du C. E. A., Saclay.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude de la phase type spinelle formée à partir de la muscovite par chauffage entre 1050 et 1200°C.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Eberhart**, présentée par M. Jean Wyart.

En étudiant des échantillons de muscovite après chauffage à température croissante, on constate que la structure du mica est détruite aux environs de 1050°C. De nouvelles phases apparaissent [(1) à (5)]. Elles donnent un diagramme de rayons X très peu intense. La majeure partie de ces phases est amorphe ou mal cristallisée. Les propriétés physiques caractéristiques du mica disparaissent. Le nouveau produit est cassant et ne présente plus le clivage (001).

Nous avons identifié les phases cristallines les plus importantes en utilisant la diffraction des rayons X et des électrons. Le diagramme le plus intense est du type spinelle. Les autres raies peuvent être attribuées à la mullite et à la leucite.

L'objet de cette Note est l'étude de la phase type spinelle. Cette étude a porté sur huit échantillons de muscovite de provenances diverses et sur un échantillon de phlogopite à titre de comparaison (tableau I).

TABLEAU I.

| N° | Muscovite. | $Mg^{++}$. | $Fe^{++}$. | $Fe^{+++}$. | $a_{obs}$ $\pm$0,05 Å. | 111. | 222. | 333. | 444. | 555. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Mont Mica | 0 | 0 | 0 | 7,92 | 3,9 | 10 | 4,8 | 12 | 1,5 |
| 2. | Bengale | 0,15 | 0,28 | 0,19 | 7,92 | 3,7 | 10 | 3,6 | 11,3 | 2 |
| 3. | Utö | 0,15 | 0,09 | 0,36 | 7,96 | 5,8 | 10 | 9,4 | 14,5 | 4,2 |
| 4. | Miasc | 0,14 | 0,2 | 0,4 | 7,95 | 2,6 | 10 | 3,6 | 8,6 | 1,2 |
| 5. | Easton | 0,37 | 0,27 | 0,55 | 7,97 | 2,6 | 10 | 2,6 | 9,7 | 1 |
| 6. | Pensbury | 0,44 | 0,1 | 1,1 | 7,99 | 5,9 | 10 | 13,4 | 13,4 | 10 |
| 7. | Bamle | 0,54 | 0,22 | 0,39 | 7,97 | 6,3 | 10 | 12,7 | 16,5 | 10,7 |
| 8. | Aschaffenburg | 0,68 | 0,45 | 0,61 | 7,99 | 5,9 | 10 | 16,1 | 16,2 | 11,7 |
| | Phlogopite Ambotoabo | – | – | – | – | 11,2 | 10 | 14,6 | 48 | 15,8 |
| | Spinelle Ceylan | – | – | – | – | 10 | 10 | 19,5 | 31,2 | 27,2 |

Plusieurs auteurs ont signalé la présence d'un diagramme de rayons X provenant d'un réseau type spinelle [(3), (4)].

L'examen au microscope électronique nous ayant montré de petits cristaux cubiques orientés parallèlement sur la muscovite déshydratée (6), nous avons cherché à déterminer l'orientation de la phase spinelle par la méthode de cristal tournant ainsi que par microscopie et diffraction électronique. Les plans (111) et (110) du réseau type spinelle sont parallèles respectivement aux plans (001) et (010) du mica initial. La disposition des ions oxygène dans le réseau du type spinelle formé est la même que celle des ions oxygène dans l'ancienne couche octaédrique du mica. Il est à remarquer que les cristaux de spinelle ont une orientation différente de ceux d'iodures alcalins qui donnent facilement des épitaxies.

Nous avons mesuré $d_{111}$ du spinelle hypothétique au diffractomètre à rayons X sur des lamelles de clivage de muscovite chauffées pendant 24 h à 1100°C. Seules les réflexions 111 apparaissent.

Nous avons fait d'autres mesures sur des diagrammes Debye-Scherrer (400, 220, 440, 111, 311). En calculant le paramètre $a$ de la maille cubique, nous arrivons au même résultat par les deux méthodes, ce qui montre qu'aux erreurs d'expérience près, le réseau est cubique. Des mesures faites par diffraction électronique sur 110 sont également en bon accord. Le paramètre varie suivant la composition du mica initial entre 7,9 Å environ pour une muscovite voisine de la composition théorique et 8 Å

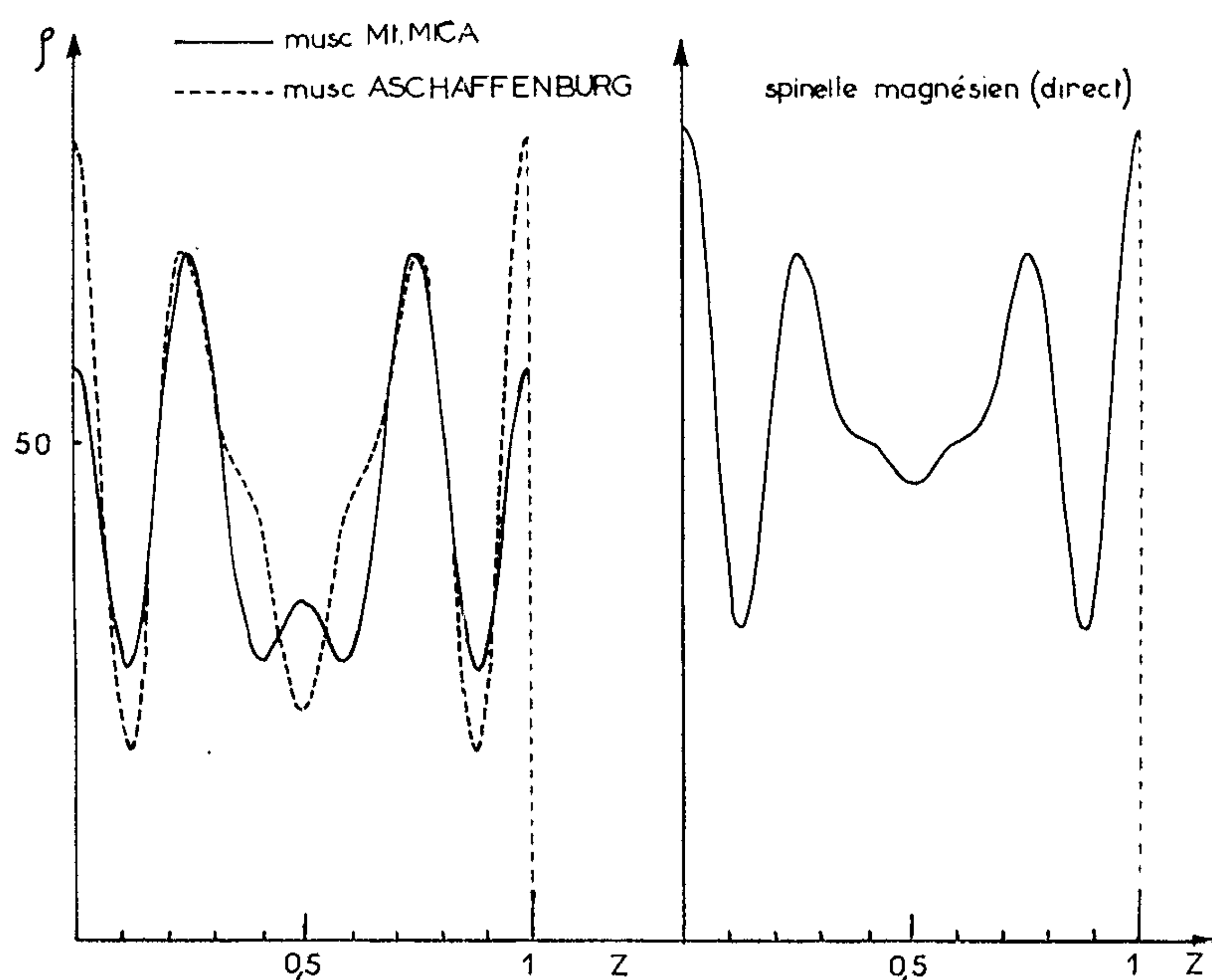



Fig. 1.

pour une muscovite riche en fer et magnésium. Le tableau I donne le nombre d'ions de substitution par maille de muscovite et le paramètre observé du spinelle correspondant.

Lorsqu'on compare les diagrammes Debye-Scherrer de la phase spinelle, on distingue nettement deux types, suivant la teneur en fer et magnésium du mica initial. Pour une muscovite pure, le diagramme se rapproche de celui de $\gamma$-$Al_2O_3$, pour une muscovite fortement substituée le diagramme est plutôt du type spinelle magnésien. Nous avons mesuré au diffractomètre l'intensité des réflexions 111 à 555 avec $K_\alpha$ du cuivre. Le tableau I donne la racine carrée des intensités relatives mesurées après correction de polarisation et de Lorentz. A partir de ces mesures, nous avons construit les courbes de projection des densités électroniques du réseau type spinelle suivant [111] pour une muscovite pure et une muscovite riche en fer et magnésium, après chauffage à 1100° pendant 24 h. La figure 1 donne

ces courbes et celle relative au spinelle magnésien direct construite à partir des facteurs de structure calculés. Malgré le pouvoir séparateur réduit par le faible nombre de termes (limité par le rayonnement du cuivre), ces courbes fournissent des renseignements intéressants. Nous avons

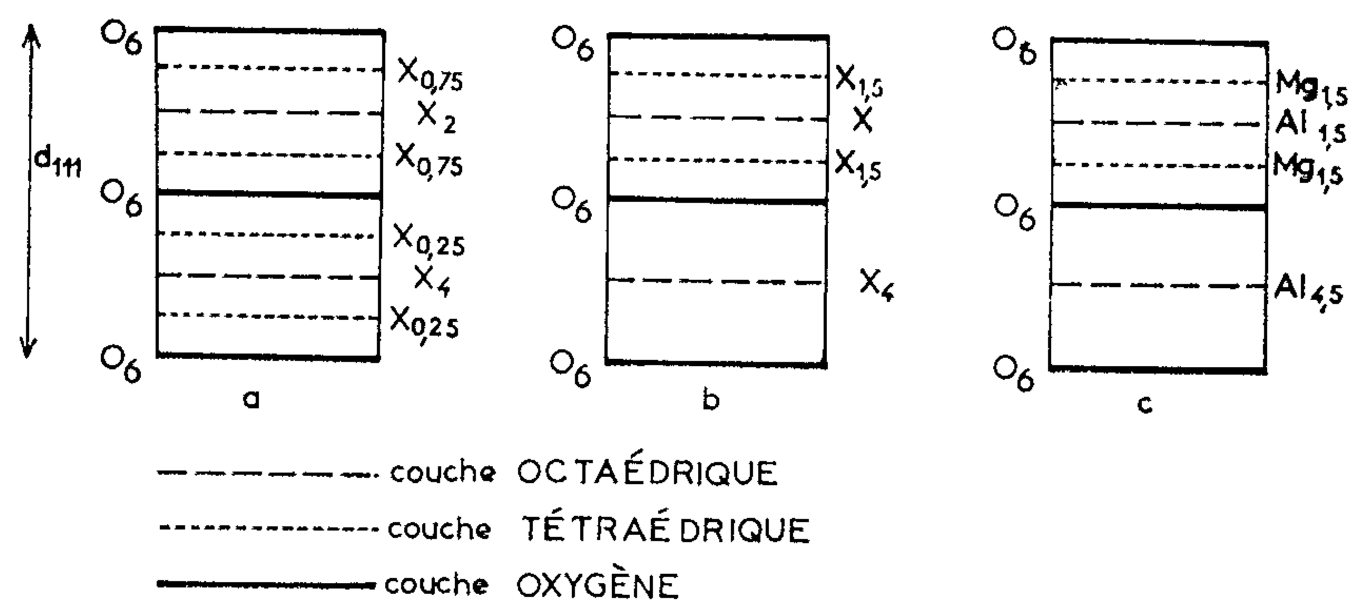



Fig. 2.

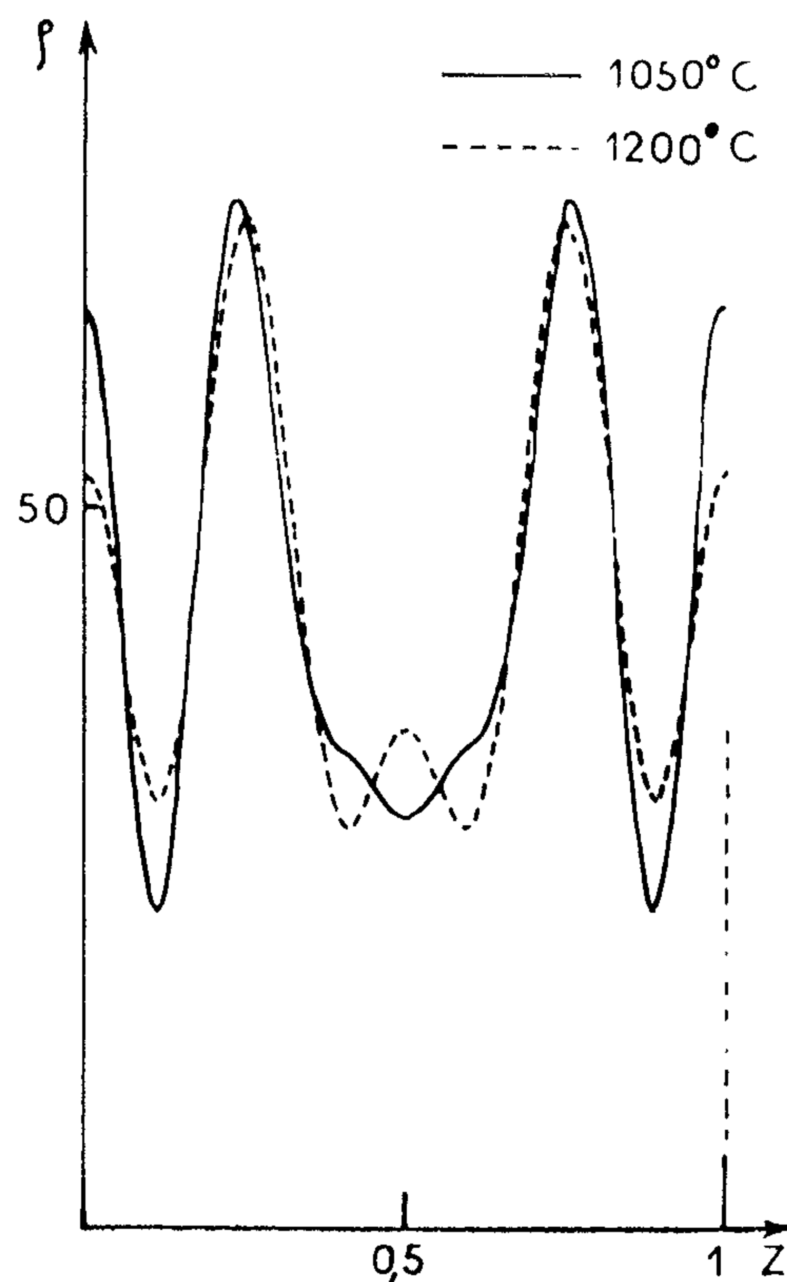



Fig. 3.

déterminé la succession et la composition les plus probables des couches suivant [111] en comparant les courbes expérimentales avec celles calculées pour diverses hypothèses. L'accord a été vérifié en comparant les facteurs de structure calculés avec les intensités mesurées. Les schémas de la

figure 2 correspondent aux courbes de la figure 1. Les cations sont désignés par X. Ils sont constitués par l'aluminium, le fer, le magnésium et, éventuellement, le silicium.

On sait que dans le spinelle magnésien direct, une couche sur deux a seulement les lacunes octaédriques occupées. Dans les autres couches les cations se trouvent à la fois dans les lacunes octaédriques et tétraédriques (*fig.* 2 *c*). Dans la phase spinelle provenant d'une muscovite riche en fer et magnésium, on retrouve une succession semblable des couches (*fig.* 2 *b*). Par contre, dans la phase spinelle provenant d'une muscovite pure, l'empilement est différent de celui du spinelle magnésien, les couches successives ont sensiblement même composition (*fig.* 2 *a*).

Une même muscovite peu substituée a été étudiée après chauffage à différentes températures et les courbes de projection de la densité électronique construites (*fig.* 3). On constate qu'à 1050°, la composition des couches se rapproche de celle observée dans un spinelle provenant d'une muscovite très substituée mais chauffée à température plus élevée.

Au moment de la formation de la phase type spinelle, la structure suivant [111] doit être voisine de celle indiquée par la figure 2*b*, c'est-à-dire avec des couches successives très différentes. A température plus élevée, dans le cas d'une muscovite pure, il y a diffusion des cations et tendance à une uniformisation des couches. Cette diffusion se fait beaucoup plus difficilement dans le spinelle formé à partir d'une muscovite riche en magnésium et fer. Les ions de substitution semblent freiner cette diffusion.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) VERNADSKY, *Handb. der Chem.*, Gmeling, 8, vol. 35, 1891, p. 9.
(2) A. ZWETSCH, *Ber. deut. Keram. Ges.*, 15, 1934, p. 2.
(3) R. E. GRIM et W. F. BRADLEY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 23, 1940, p. 242.
(4) R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 32, 1949, p. 202.
(5) N. SUNDIUS et A. M. BYSTRÖM, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 52, 1955, p. 633.
(6) J.-P. EBERHART, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2391.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *L'âge du calcaire de Vigny (Seine-et-Oise) à partir de données paléontologiques nouvelles.* Note (*) de M^me **Renée Damotte** et M. **Léon Feugueur**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des Ostracodes du récif de Vigny, permet de séparer, comme étant d'âges différents, la Craie et le Calcaire de Vigny. Cette distinction n'avait pu, jusqu'à présent, être établie de manière absolue par les seules méthodes stratigraphiques habituelles basées sur la superposition géométrique des assises.

Le calcaire récifal de Vigny a été placé, soit dans le Campanien [H. Alimen, A. F. de Lapparent et G. Lucas [1]; R. Marlière [2]], soit dans le Montien [R. Abrard, R. Furon, P. Marie et R. Soyer [3]; G. F. Dollfus [4]]. Cette divergence d'avis, sur l'âge de ces dépôts, est vraisemblablement due au mode de gisement du calcaire récifal qui s'est installé sur un relief crayeux en épousant les irrégularités préexistantes. On constate, en effet, des encorbellements et des dépôts de pied de falaise. La craie, qui a été profondément remaniée à la limite des rivages de la mer transgressive, se trouve parfois complètement noyée dans le calcaire de Vigny. Ce sont de gros blocs de craie durcie, jaunie et perforée enrobée par des débris zoogènes encroûtés de calcite. La Craie campanienne se rencontre également en amas alignés dans le calcaire construit, offrant l'aspect trompeur d'une alternance contemporaine de calcaire et de craie.

Dans ce cas, cependant, cette craie se présente sous l'aspect d'une brèche de pente, ne pouvant être assimilée à la craie en place. L'un des points les plus troublants du gisement de Vigny, lorsqu'on tente de séparer géométriquement la Craie du Calcaire, c'est la présence d'un amas crayeux plus important que les autres et apparemment superposé au calcaire construit au sommet Est de la grande carrière. Pour les partisans de l'âge campanien du calcaire de Vigny, il s'agit d'une craie en place reposant sur le calcaire construit sous-jacent. Cependant, cette craie fracturée et jaunie a perdu la structure initiale de la craie, qu'on peut observer, en place, dans la petite carrière de craie blanche située en arrière du récif, à peu de distance de ce point. Il s'agit là d'un lambeau de craie campanienne glissé sur le récif. Ce dernier s'est déposé contre une falaise ou plus exactement un talus crayeux. La craie de ce talus apparaît en certains points sous forme de « fenêtres » entre les bancs du calcaire construit. D'autres lambeaux crayeux se rencontrent çà et là, moins importants et appartenant aux éboulis quaternaires.

Pour étudier la faune d'Ostracodes, nous avons prélevé des échantillons dans les faciès fins du calcaire de Vigny et dans plusieurs niveaux crayeux : 1, Craie de Longuesse; 2, Craie jaunie au sommet Est de la grande carrière;

3, Craie bréchique blanche dans le calcaire de Vigny; 4, Craie blanche en place en arrière du récif [n°; I-J de R. Marlière (2)]; 5, Calcaire de Vigny, route de Vigny; 6, 7 et 8, Calcaire de Vigny des anciennes carrières; 9 et 10, Sables zoogènes résultant du lessivage du Calcaire de Vigny dans la grande carrière actuelle.

La faune d'Ostracodes du « Calcaire de Vigny » est la suivante :

| | Échantillons n$^{os}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 5. | 6. | 7. | 8. |
| *Bairdia montensis* Marlière (5) | | + | + | + |
| *Bairdia* sp. *a* | + | + | + | + |
| *Cytherella* sp. (très rares) | + | | | |
| *Dumontina stellata* Deroo (6) | + | | + | |
| *Limbourgina bilamellosa bilamellosa* (Marlière) | + | + | | + |
| *Limbourgina longiporacea* Deroo | | | | + |
| *Limbourgina ornatoidella fissurata* Deroo | + | | + | + |
| *Amphicytherura* sp | + | | + | |

Les échantillons n$^{os}$ 9 et 10, trop grossiers, n'ont pas révélé d'Ostracodes. La répartition stratigraphique connue de ces formes est la suivante :

*Bairdia montensis* Marlière est décrite du tuffeau de Ciply et de la base du calcaire de Mons (couche à *Cytheretta*).

*Dumontina stellata* Deroo est synonyme de *Caudites* aff. *orchidea* (Bosquet) de R. Marlière (5), qui la cite dans le tuffeau de Ciply. Elle monte dans le Montien (couches à *Cytheretta* et à *Triginglymus*).

*Limbourgina bilamellosa bilamellosa* (Marlière), décrite dans le tuffeau de Ciply, se trouve dans le Danien supérieur et le Montien.

*Limbourgina longiporacea* Deroo apparaît dans le niveau du tuffeau de Ciply, sa répartition stratigraphique est Danien supérieur et Montien : base des couches à *Cytheretta*.

*Limbourgina ornatoidella fissurata* Deroo, présente dans le niveau du tuffeau de Ciply, ne monte que dans la base du Montien (base des couches à *Cytheretta*).

Le genre *Amphicytherura* était généralement considéré comme s'éteignant avec le Crétacé, mais Van Morkhoven (7) le fait se continuer dans le Paléocène inférieur (tableau de répartition des genres, t. I).

La faune de la craie associée au récif (échantillons n$^{os}$ 2, 3 et 4) est différente de celle du « calcaire de Vigny ». Elle est composé de formes du Crétacé supérieur actuellement en cours d'étude (R. D.) et sera décrite ultérieurement. Ces formes se retrouvent dans le gisement campanien de Longuesse (échantillon n° 1).

*Conclusions.* — Grâce aux récents travaux de G. Deroo (6) et R. Marlière (5), la faune d'Ostracodes du Crétacé terminal et du Dano-Montien est connue dans les localités types. L'étude des Ostracodes du gisement de Vigny

permet de séparer la craie campanienne du calcaire récifal de Vigny, qui doit être placé au niveau du Tuffeau de Ciply, à la limite du Danien et du Montien (base du Tertiaire).

(*) Séance du 22 avril 1963.
(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1161.
(2) *Mém. de la Soc. Géol. de Fr.*, 89, 1960.
(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 189.
(4) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (4), 12, 1922, p. 661-668.
(5) *Mém. Soc. belge. géol.,pal.-hydr.*, n° 5, p. 1-53, 6 planches.
(6) *Thèse*, Paris, 15 mars 1963, 322 pages, 9 tableaux, 27 planches.
(7) Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1 volume, 204 pages, 79 figures, 8 tableaux

*(Laboratoire de Micropaléontologie de l'Université de Paris et Bureau de Recherches géologiques et minières.)*

GÉOLOGIE. — *Sur la position stratigraphique des « cailloutis du Jardin des Plantes » dans la région lyonnaise.* Note (*) de M. **Louis David**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente ([1]) j'ai décrit la formation miocène dite « cailloutis du Jardin des Plantes » et montré son extension dans le sous-sol de la ville de Lyon et de ses environs.

Je préciserai ici les relations existant entre ces cailloutis et les autres formations d'âge miocène connues depuis longtemps dans la région lyonnaise. En effet, dans les anciens sondages, on a toujours eu tendance à attribuer à « l'Oligocène » toute assise conglomératique non datée.

Partout où les « cailloutis du Jardin des Plantes » ont livré des fossiles, ceux-ci correspondent soit à la faune helvétienne, soit à la faune tortonienne inférieure du bassin du Rhône (Jardin des Plantes, funiculaires Croix Paquet et Saint-Paul, le Vernay, tunnels de Collonges et de Gorge de Loup, quai des Étroits). Au moins dans leur majorité ces cailloutis sont donc l'équivalent latéral des « sables de Saint-Fons ». Les sables et molasses de Saint-Fons, maintes fois décrits ([2]), représentent le faciès le plus banal du Miocène régional.

Les espèces les plus caractéristiques sont des Gastéropodes littoraux parmi lesquels dominent les patelles, comme *Patella tournoueri* F., et les troques, comme *Trochus hœrnesi* Mich. Parmi les espèces répandues ainsi dans les autres faciès il convient de citer *Lima squamosa* Lmk, *Terebratula calathiscus* Fisch., *Dendrophyllia colonjoni* Fisch. et divers Bryozoaires.

L'ensemble des observations de surface ou réalisées en sondages donne une répartition discontinue à la formation du Jardin des Plantes. Celle-ci n'existe que dans les anciens golfes de la mer miocène ([3]); golfes qui correspondaient à des vallées descendant des monts du Lyonnais et qui étaient séparés par des promontoires de roches cristallines. Ces reliefs suivaient tous d'assez près des structures hercyniennes de direction varisque (Sud-Ouest - Nord-Est). Du Nord au Sud, on rencontre quatre golfes principaux : golfe de la Belle Allemande, étroit, entre le massif du mont d'Or et le promontoire Fourvière-Croix Rousse; golfe de la Mulatière plus largement ouvert entre ce dernier promontoire et celui de Pierre Bénite; golfe de Pierre Bénite et golfe de Vernaison séparés par le petit promontoire d'Irigny et limités vers le Sud par l'important massif de Ternay.

On peut considérer le dépôt comme marin mais correspondant à l'estuaire des rivières, donc non affecté par les importants courants qui sont caracté-

ristiques de la mer miocène. La formation tapisse le fond et les pentes de chaque ancien golfe; les promontoires sont directement recouverts par les sables de Saint-Fons (exemple : Pierre Bénite). Au cours de la transgression marine les dépôts se sont trouvés progressivement localisés vers l'amont des vallées (Sud-Ouest), au fur et à mesure que l'eau montait et repoussait le rivage vers l'Ouest. Les sables de Saint-Fons surmontent donc les « cailloutis du Jardin des Plantes » dans toutes les portions basses des golfes. C'est ce que montrent tous les sondages étudiés. Le passage entre les deux faciès se fait de manière progressive avec récurrences des arrivées de cailloutis du Massif Central au sein de la masse de sables molassiques.

Dans le plan horizontal, le passage latéral des deux formations est confirmé par les multiples sondages de la C. N. R. entre la localité-type de Saint-Fons et la bordure du Massif Central, jusqu'aux abords de Givors vers le Sud. Lors des premiers travaux de recherche, les « sables feldspathiques dont l'aspect est typiquement celui des alluvions venues du Massif Central » (M. Thoral) avaient été rapportés à des alluvions quaternaires remplissant des dépressions surcreusées par le glacier rissien [4].

D'ailleurs la considération des altitudes générales des diverses formations confirme encore ce synchronisme. La base du Miocène marin se rencontre à une altitude voisine de 0 m dans l'axe de la dépression rhodanienne. C'est l'Helvétien qui transgresse sur un Oligocène non terminal, l'Aquitanien restant localisé plus au Nord, en Bresse [5]. Il faut tenir compte d'une certaine subsidence du fossé rhodanien pour expliquer les 400 m de sédiments déposés sous une faible profondeur d'eau. Malgré cela les altitudes actuelles où l'on rencontre les « sables de Saint-Fons » et les « cailloutis du Jardin des Plantes » ne laissent aucun doute quant à leur identité stratigraphique. Les cailloutis argilo-ferrugineux sont repérés de façon presque continue entre 100 et 195 m; les sables molassiques sont connus de 0 à 200 m et même au-delà.

Le mode de genèse des « cailloutis » permet aussi de leur relier deux autres formations miocènes. Les galets plats d'argile ferrugineuse et micacée, fréquents dans les faciès sableux, viennent bien du « démantèlement de quelque assise marneuse tout à fait littorale » (C. Deperet) : ce sont des vases estuariennes ravinées par les crues successives des rivières et dont les débris sont entraînés au large. Les sables grossiers et graviers provenant du Massif Central, connus à divers niveaux de la série [2] et appelés par G. Demarcq « sables granitiques de Saint-Barthélemy » [6] correspondent à l'entraînement hors des golfes d'une partie des « cailloutis ». Les courants marins mêlent ce matériel grossier au sédiment fin d'origine alpine.

*En conclusion*, à la base de la série marine du Miocène lyonnais, existe une formation caillouteuse et argilo-ferrugineuse. Elle reste localisée dans les seuls golfes correspondant au débouché d'une rivière dans la mer

miocène. L'âge de ces assises est évidemment variable, depuis la base de la série transgressive helvétienne sous le bas Dauphiné, jusqu'au Tortonien inférieur sur les plus hautes pentes du Massif Central atteintes par la mer.

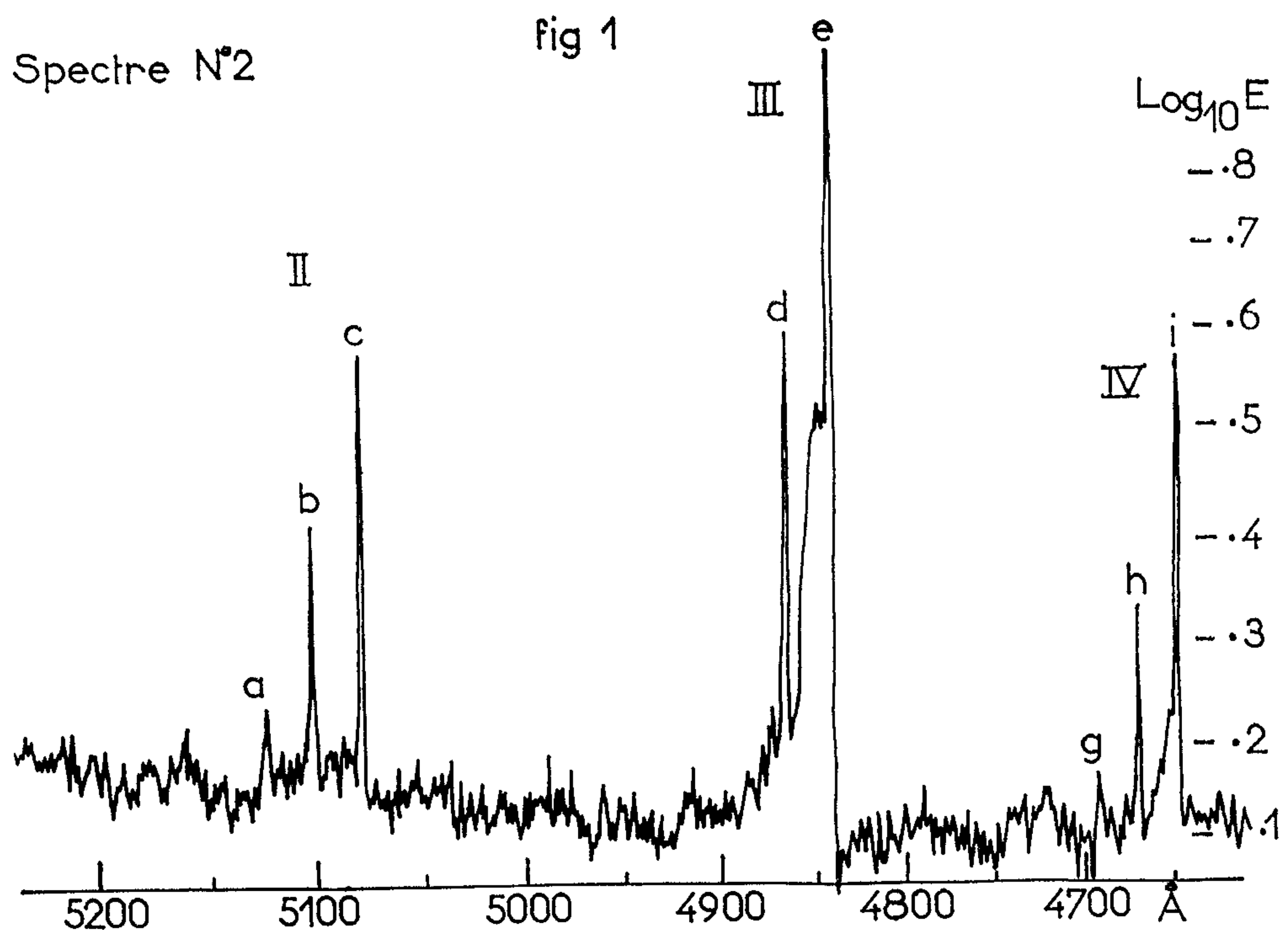
(*) Séance du 22 avril 1963.
(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3715.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2888.
(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 141.
(4) *Bull. Carte géol. Fr.*, 49, n° 232, p. 1-30.
(5) *Bull. Soc. Géol., Fr.* (7), 3, p. 82-89.
(6) *Thèse Sc.*, Paris, 1962.

AÉRONOMIE. — *Mesure de la température de l'ionosphère à partir du spectre de vibration de la transition* $X\,^2\Sigma^+ \rightarrow A\,^2\Sigma^+$ *de la molécule* AlO. Note (*) de MM. **Bernard Authier**, **Jacques Blamont**, **Guy Carpentier** et **Michel Herse**, présentée par M. Jean Coulomb.

Nous avons décrit dans une Note précédente une expérience d'explosion d'une charge de 58 kg d'exogène tolite à 170 km d'altitude au crépuscule du 24 mai 1962 ([1]).

Outre les trois spectres obtenus au moyen d'un spectrographe REOSC (*fig.* 1) qui nous ont servi à déterminer la température de *rotation* du nuage de AlO formé ([1]), nous avons pris les cinq spectres exploitables suivants (*fig.* 2), sur plaque Kodak 103 AF au moyen d'un spectrographe SGO à prisme de verre (*f*/0,7).

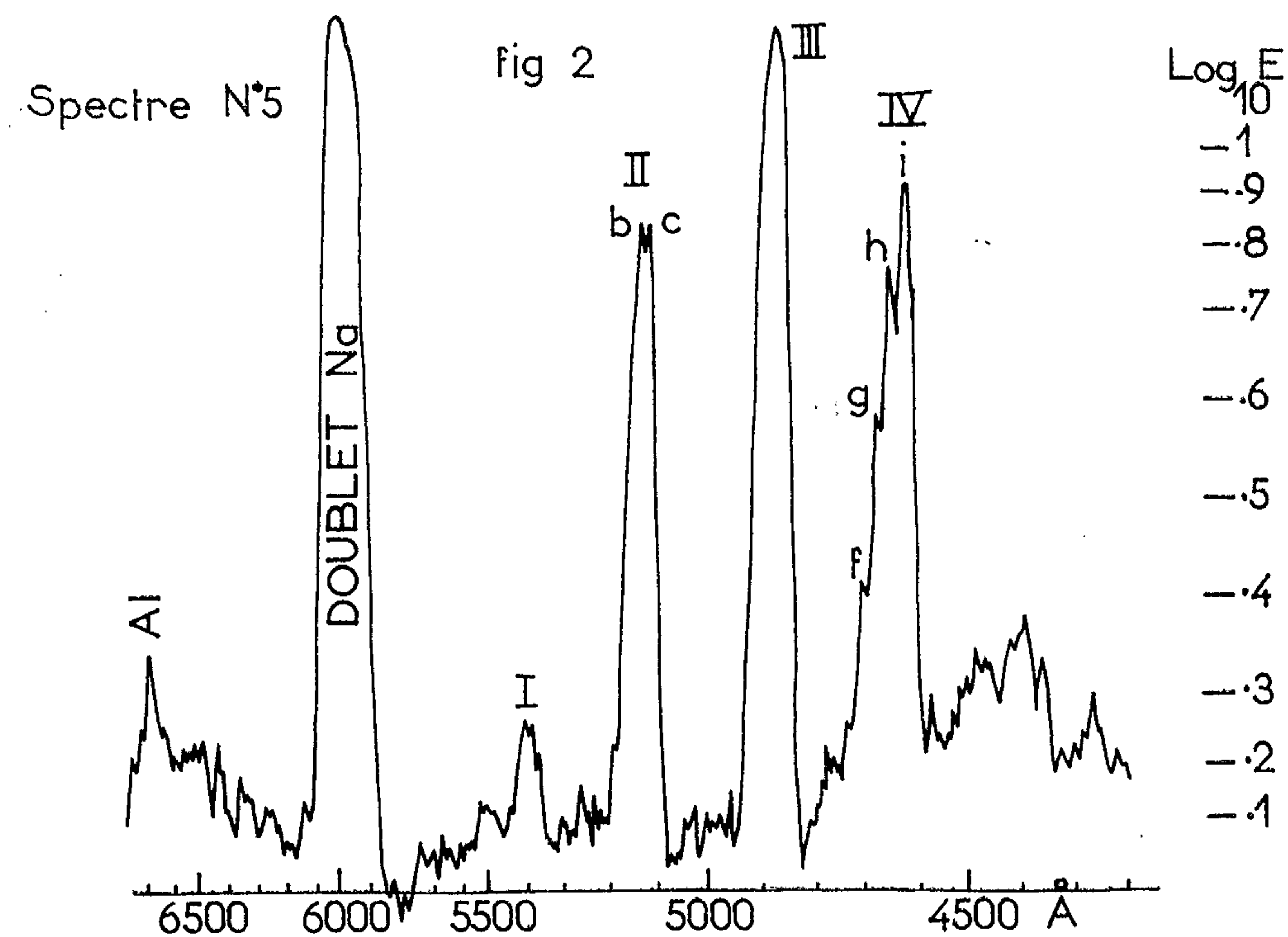
| Spectre. | Début de pose. | Fin de pose. |
|---|---|---|
| 5................... | $H_0$ + 1 mn 30 s | $H_0$ + 2 mn 30 s |
| 6................... | 2 30 | 3 30 |
| 7................... | 3 30 | 4 30 |
| 8................... | 4 30 | 5 30 |
| 9................... | 5 30 | 6 30 |




Ces cinq spectres, ainsi que les trois précédents, étalonnés photométriquement avec un coin Barbier et repérés en longueurs d'onde permettent d'étudier le spectre de *vibration* de la transition $X\,^2\Sigma^+ \rightarrow A\,^2\Sigma^+$ de AlO.

On reconnaît sur la figure 2, à côté des raies atomiques de Al [I] à 6 696 Å et Na [I] à 5 893 Å, et de la séquence $\Delta v = -2$ peu intense de AlO à 5 360 Å, les séquences suivantes qui apparaissent sur les deux spectres :

| | II. | | | III. | | | IV. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $v'-v''$. | λ. | | $v'-v''$. | λ. | | $v'-v''$. | λ. |
| $\Delta v = -1$ | $a$ : 2-3 | 5 123 | $\Delta v = 0$ | $d$ : 1-1 | 4 866 | $\Delta v = +1$ | $f$ : 4-3 | 4 716 |
| | $b$ : 1-2 | 5 102 | | $e$ : 0-0 | 4 842 | | $g$ : 3-2 | 4 698 |
| | $c$ : 0-1 | 5 079 | | | | | $h$ : 2-1 | 4 672 |
| | | | | | | | $i$ : 1-0 | 4 648 |




*Aspect théorique de la méthode.* — Lorsque la fluorescence d'une molécule est excitée par la lumière solaire, l'intensité lumineuse $I_{v'v''}$ d'une bande $(v'\, v'')$ excitée, de fréquence moyenne $\nu_{(v',v'')}$ s'exprime par

$$I_{(v',v'')} \propto \frac{h\,\nu_{(v',v'')}\, g(v')\, p_{(v',v'')}\, \nu^3_{(v',v'')}}{\sum\limits_{v''} p_{(v',v'')}\, \nu^3_{(v',v'')}}, \tag{1}$$

$g(v')$ est le taux de population des niveaux $v'$, qui dépend des facteurs de Franck-Condon $p_{(v',v'')}$, de la distribution $N(v'')$ des molécules dans les niveaux de vibration de l'état fondamental et de l'intensité du rayonnement solaire excitateur $\odot_{(v',v'')}$ seule cause d'excitation puisque le nuage observé disparaît dès qu'il entre dans l'ombre de la Terre :

$$g(v') \propto \sum_{v''} N(v'')\, \frac{p_{(v'',v')}}{\nu_{(v'',v')}}\, \odot_{(v'',v')}, \tag{2}$$

$N(v'')$ obéit à la loi de Boltzmann si pour une molécule le temps moyen séparant deux processus de fluorescence est suffisant pour qu'elle puisse se mettre en équilibre avec le milieu. L'étude de la brillance du nuage et des conditions de formation de AlO (qui apparaît dans les deux premières secondes suivant l'explosion) montre que ce temps moyen est compris entre 2 et 10 s (20 à 100 chocs), ce qui est suffisant pour que l'équilibre thermique soit atteint. $g(v')$ sera donné par l'équation (2) si l'état excité $A\,^2\Sigma^+$ n'est pas peuplé par une transition issue d'un état électronique supérieur, en l'occurence la transition $B\,\Sigma \rightarrow A\,^2\Sigma^+$ observable entre 7 900 et 8 700 Å [V. W. Goodlett [3] la signale comme étant 20 fois moins intense que la transition $X\,^2\Sigma^+ \rightarrow A\,^2\Sigma^+$], et si d'autre part, les molécules n'ont pas le temps de changer de niveau de vibration dans l'état excité, ce qui effectivement n'a pas lieu car la durée de vie de l'état excité ($10^{-8}$ à $10^{-7}$ s) est trop courte.

Dans ces conditions, le rapport des intensités de deux (ou d'un ensemble de) raies de même indice de rotation, appartenant à deux bandes différentes ne dépendra que de la température.

Le pouvoir séparateur de nos spectrographes (1,5 Å pour le REOSC et 10 Å pour le SGO) ne nous permet de comparer que l'intensité des têtes de bande. Pour que cette comparaison ait un sens, il faut que pour une même résolution la « composition » des têtes de bande étudiées soit identique, c'est-à-dire que l'indice $m_{max}$ de la raie de rebroussement, tout comme la distance $\Delta\nu$ séparant le centre de la tête de bande, soient pratiquement constants. Cette condition est réalisée dans une séquence, comme le montre l'examen de la parabole de Fortrat. Nous comparerons donc les intensités des têtes de bande appartenant à une même séquence. L'étude de la parabole de Condon dans le diagramme de Deslandres indique que les séquences $\Delta v = +1$ et $\Delta v = -1$, sont les mieux adaptées à cette comparaison. Les bandes de ces séquences présentent l'avantage de ne pas se chevaucher. Nous calculerons donc pour différentes températures les populations des niveaux de vibration de l'état fondamental, de l'état excité, puis les intensités des bandes de fluorescence des séquences $\Delta v = +1$ et $\Delta v = -1$, que nous comparerons à celles, correspondantes, de nos spectres.

*Calcul des intensités des têtes de bandes des séquences* $\Delta v = +1$ *et* $\Delta v = -1$. — Le rapport de la population $N(v'')$ d'un niveau $v''$ de l'état fondamental au niveau $v'' = 0$ de cet état se calcule en appliquant la loi de Boltzmann :

$$\frac{N(v'')}{N_0} = e^{\frac{-[G(v'')-G_0]hc}{KT}}, \tag{3}$$

où $G(v'')$ est le terme d'énergie de vibration du niveau $v''$.

Le taux de population $g(v')$ d'un niveau $v'$ de l'état excité $A\,^2\Sigma^+$ est donné par l'équation (2) où les facteurs de Franck-Condon $p_{(v''v')}$ sont connus [4] ainsi que l'intensité solaire excitatrice moyenne $\odot_{(v'v'')}$ donnée

par Chalonge [5]. Un grand nombre de raies contribue à l'intensité d'une tête de bande et l'examen de l'Atlas d'Utrecht comme la coïncidence des résultats obtenus avec nos deux spectrographes de résolutions différentes nous autorisent à négliger l'influence des raies de Fraunhofer.

On peut alors calculer l'intensité de fluorescence totale d'une bande d'après (1). En ramenant à 100 l'intensité des bandes 1-0 et 0-1, nous avons calculé pour différentes températures les intensités relatives des différentes bandes des séquences $\Delta v = +1$ et $\Delta v = -1$.

| $\Delta v = +1$ | | | | | $\Delta v = -1$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $v'-v''$. | 600°K. | 700°K. | 800°K. | 900°K. | $v'-v''$. | 600°K. | 700°K. | 800°K. | 900°K. |
| 1-0..... | 100 | 100 | 100 | 100 | 0-1..... | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 2-1..... | 35,4 | 39,8 | 43,8 | 48,5 | 1-2..... | 49 | 50,4 | 54,4 | 56,4 |
| 3-2..... | 8,0 | 10,4 | 12,9 | 15,6 | 2-3..... | 14,4 | 16,8 | 19,7 | 22,2 |
| 4-5..... | 0,2 | 0,56 | 0,98 | 1,59 | | | | | |

Dans cet intervalle de température, la séquence $\Delta v = +1$ présente les plus grosses variations d'intensité avec la température, nous la choisirons donc pour nos mesures, la séquence $\Delta v = -1$ permettant de contrôler la méthode. Les têtes de bandes étudiées ayant même composition, leur intensité est une fraction constante de l'intensité totale de la bande.

*Mesures.* — Le rapport des intensités des têtes de bande $i$ et $h$ donne une température; nos spectres nous permettent en outre de comparer $i$ et $g$ ainsi que $i$ et $f$. Nous avons donc trois mesures possibles pour un même spectre.

L'ensemble de nos spectres donne une température moyenne de $750 \pm 150$°K sans écarts systématiques appréciables, fonction du spectrographe ou des têtes de bande comparées. Le premier spectre, pris sur l'explosion, donne une température plus élevée (950°K). L'étude du spectre de rotation nous avait donné un résultat très voisin.

(*) Séance du 8 avril 1963.

(1) B. Authier, J. E. Blamont et G. Carpentier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1974.
(2) D. R. Bates, *Proc. Royal Soc.*, A, 196, 1949, p. 217.
(3) V. W. Goodlett et K. K. Innes, *Nature*, 183, 1959, p. 243.
(4) R. W. Nicholls, *Can. J. Phys.*, 38, 1962, p. 1705.
(5) R. Canavaggia, D. Chalonge, M. Egger-Moreau et H. Oziol-Peltey, *Ann. Astrophys.*, 13, 1950, p. 355.

(*Service d'Aéronomie du C. N. R. S., Verrières-le-Buisson, Seine-et-Oise.*)

MYCOLOGIE. — *Morphogénie comparée des* Gliocladium. Note (*) de MM. **René Morquer**, **Guy Viala**, Mlle **Janine Rouch**, M. **Jean Fayret** et Mlle **Geneviève Bergé**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude morphogénique des *Gliocladium* sur des solutions synthétiques a permis d'élucider l'influence de la nature et de la concentration des aliments carbonés et azotés sur la croissance du mycélium et la conidiogenèse. L'observation des divers stades de la sporulation à partir des formes juvéniles montre l'hétérogénéité du genre *Gliocladium* et les affinités distinctes des espèces avec les Nectriales et les *Penicillium*.

Link réunissait les *Penicillium* par leurs conidiophores en « pinceau »; Saccardo rappelait la disposition inégalement verticillée de leurs rameaux, à angle aigu, enfin la succession en chaînes des phialospores basipètes. Les variations de consistance de la membrane sporale perturbent l'ordre des chaînes conidiennes; la divergence des axes et des rameaux cause une incertitude. Ces considérations ont incité Corda à créer des genres distincts.

*Gliocladium* serait caractérisé par la fonte mucilagineuse de l'exospore masquant précocement la disposition caténaire des conidies. Ce mode de formation est-il constant, uniforme, enfin limité aux espèces pénicilliformes ? L'observation des stades de jeunesse démontre : 1° l'existence de capitules et de chapelets; 2° l'adhérence des chaînes en colonnes humides (*G. vermœseni*) mais aussi de phialospores prématurément gélifiées (*G. deliquescens*). Enfin la production de mucus s'étend aussi aux *Acrostalagmus*, *Cephalosporium* et aux « Pionnotes » (sporodochies gélatineuses des *Fusarium*). Pareille incertitude laisse présumer l'hétérogénéité des *Gliocladium* et explique les déterminations équivoques de *Verticillium*, *Penicillium*, *Gliocladium*, suivant le stade de la fructification. La connaissance insuffisante de la reproduction sexuelle ne permet pas de généraliser les résultats de Smalley et Hansen [1] et de Hanlin [2] relatifs aux facteurs de l'ascogenèse chez *Nectria gliocladioides* n. sp. D'ailleurs, Boudier et Patouillard [3] rapportent *G. penicillioides* à *Lilliputia insignis* n. sp. et Petch [4], *G. macropodinum* à *Eurotium insigne*. Toutefois l'absence de cultures monospermes fait redouter la confusion entre rapports de continuité et ceux de contiguïté. Nous avons donc recherché : 1° l'influence des variations du métabolisme; 2° la structure des stades de jeunesse chez les *Gliocladium*.

1. Influence de la nutrition. — L'utilisation de milieux naturels variés s'inspire de leur richesse en constituants oligodynamiques minéraux (Zn, Fe, Mn) et organiques [aneurine, pyridoxine, biotine, inositol, d'après Nils Fries [5], Robbins [6]] qui stimulent la production du mycélium et des spores.

Les tubercules de Carotte, de Céleri, le moût de bière à 11° (sacch.) favorisent le plus le développement mycélien et la sporulation intense. La Betterave ne convient qu'aux espèces tolérant des pressions osmotiques

élevées : *G. roseum, vermœseni, deliquescens, flavum.* Mais *G. cibotii* et *nigrum* y végètent faiblement et y sporulent à peine.

Les hyphes prolifèrent intensément sur Pomme de terre, mais la conidiogenèse reste déficitaire, sauf pour *G. vermœseni, aureum, nigrovirens.* Le jus de citron (pH 2,5 à 2,7) entrave le développement du mycélium, il rend sa consistance glaireuse et inhibe la sporogenèse, sauf celle de *viride, deliquescens,* tous deux « euryacides ».

Le lait constitue un aliment très médiocre; seul *G. deliquescens* y fructifie. L'analyse des substrats naturels permet de choisir ceux des constituants assimilables qu'on incorporera aux milieux synthétiques, mieux définis que les premiers. On adopte un double critère morphologique et pondéral pour juger de la croissance et de la sporogenèse normales.

A. *Nutrition azotée.* — Les nitrates sont des sources actives du développement mycélien et de la sporogenèse, mais *G. vermœseni* utilise mieux l'azote ammoniacal; *G. aureum,* l'azotate de potassium. Seules les espèces alcalinisant le liquide cultural utilisent les nitrites : *G. viride, roseum, cibotii, nigrum* et *deliquescens.*

Les *Gliocladium* assimilent, d'une manière préférentielle, l'azote des acides monoaminés dicarboxyliques (surtout aspartique) et leurs amides. *G. deliquescens* atteint au 10^e^ jour un poids sec de 10 mg sur nitrate de sodium, au lieu de 660 mg sur asparagine (pour une teneur identique de 43 mg d'azote et 800 mg de carbone à l'état de saccharose). La disproportion entre les rendements de ces deux catégories de sources d'azote est moindre, mais de même sens pour d'autres espèces : *G. viride, aureum, cibotii, nigrum, luteolum, flavum, vermœseni, roseum,* sur l'acide aspartique.

Les acides monocarboxyliques sont inférieurs aux dicarboxyliques. En comparant la tyrosine à la phénylalanine, on observe l'action stimulante de l'oxhydryle phénolique sur la sporogenèse. L'histidine accroît à la fois la pigmentation et la conidiogenèse de *G. viride, roseum, vermœseni.* L'arginine accroît cette dernière fonction, la lysine la déprime.

Les *Gliocladium* sécrètent des exopeptidases hydrolysant les liaisons peptidiques des peptones (sources de haute valeur nutritive et de sporogenèse intense), tandis que leurs protéinases sont peu actives, ce qui peut contribuer à expliquer leur vie saprophytique. Par exception, *G. roseum* digère facilement la caséine; il peut passer à l'état parasitaire ([7]); *G. nigrum* hydrolyse lentement les phosphoprotéines, mais seules quelques souches sont signalées accidentellement comme pathogènes.

Au-dessus de l'optimum, la concentration en azote freine la croissance et la conidiogenèse. Celle-ci décroît lentement entre 0,140 et 0,330 % d'azote pour *G. deliquescens* et *vermœseni,* rapidement au-delà de 0,080 % pour *aureum* et *viride.* L'inhibition est totale pour *G. nigrum* et *G. flavum* à la même teneur.

L'action tryptasique des *Gliocladium* sur la gélatine pure à 10 % (à 17°) s'exerce suivant un mode caractéristique de chaque espèce; les

unes creusent initialement la gélatine sans la liquéfier (exemple : *G. cibotii, luteolum, nigrum*). Une deuxième catégorie diffusant lentement la diastase, limite la fusion de la gélatine, le mycélium flottant dans une dépression centrale, seule liquéfiée du 16$^e$ au 21$^e$ jour (*G. vermœseni, aureum*). Enfin l'hydrolyse tryptasique est précoce et rapide du 4$^e$ au 7$^e$ jour pour *G. viride*. Seuls *G. deliquescens, vermœseni* et *nigrovirens* sporulent activement sur la gélatine à 10 % dont la haute teneur en azote tend à inhiber généralement la conidiogenèse des *Gliocladium*.

B. *Nutrition carbonée.* — Les meilleurs aliments sont le saccharose, le glucose et le lévulose, dans une moindre mesure le maltose, puis le xylose, plus médiocrement le galactose. Seuls *G. nigrum, cibotii* et *aureum* hydrolysent le lactose et le raffinose. Plusieurs *Gliocladium* sécrètent des amylases actives : *G. vermœseni, catenulatum, nigrovirens penicillioides*. Mais seuls *G. deliquescens, catenulatum, fimbriatum* et *luteolum* se sont montrés activement cellulolytiques.

Du point de vue quantitatif : la conidiogenèse est précoce du 2$^e$ au 3$^e$ jour et peu active de 0,002 à 0,010 % de carbone (mais encore nulle pour *G. luteolum* et *flavum*); la sporogenèse s'intensifie sur un mycélium progressant lentement à 0,100 %. La croissance devient rapide et importante à partir de 0,500 %. Les conidies se forment avec retard chez les formes à sporodochies (*G. nigrum* et *fimbriatum*, au 6$^e$ jour).

L'optimum de croissance est compris entre 0,4 et 1,8 % de carbone suivant les espèces, les limites de la conidiogenèse étant plus restreintes que celles du développement mycélien.

2. Biologie de la croissance. — L'adoption d'un double critère morphologique et pondéral permet de comparer ces organismes d'après l'allure de leur courbe de croissance et la vitesse de la progression mycélienne. L'accélération multiplie le poids sec par 8 à 18 selon les espèces du 3$^e$ au 6$^e$ jour; son optimum est atteint du 8$^e$ au 19$^e$ jour, sauf pour *G. cibotii* (25$^e$) et *aureum* (26$^e$). L'abaissement de la courbe est plus ou moins rapide suivant les espèces. *G. viride* et *G. aureum* montrent un palier, le stockage des réserves à l'intérieur des hyphes à parois épaisses compensant en partie la perte de poids imputable à l'autolyse. *G. deliquescens* accumule ces mêmes substances dans des chlamydospores.

3. Évolution de la fructification. — L'observation des formes de jeunesse a permis de préciser certaines affinités en comparant le mode de production des conidies, leur disposition, le moment de leur gélification et subsidiairement la pigmentation.

Un premier type morphogénique manifeste des affinités étroites avec les *Myrothecium*, en édifiant des sporodochies simples, sporulant tardivement (*G. fimbriatum* et *G. nigrum* = *M. roridum* [(8), (9), (10)]). Ces espèces liquéfient lentement et incomplètement la gélatine.

Un deuxième type montre une disposition verticillée prédominante des phialides et un bourgeonnement latéral initial des conidies, évoquant les

formes de multiplication des Nectriales. Tels sont *G. roseum, vermœseni, aureum, luteolum, cibotti, viride* et *penicillioides*. Leur fructification débute du 4e au 6e jour, sauf pour *G. aureum*, plus précoce (3e jour) sur carotte et sur moût gélosé.

Un troisième tyye de conidiophores est caractérisé par le galbe des *Penicillium*, dont les « pinceaux » subissent une gélification précoce qui englobe rapidement les conidiophores de la colonie. Ainsi fructifient *G. deliquescens, flavum, nigrovirens, catenulatum*, à partir du 2e jour, sur carotte et sur moût gélosé (à 24°). La liquéfaction de la gélatine est assez lente à 17°.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) E. B. Smalley et H. N. Hansen, *Mycologia*, 49, 1957, p. 524-533.

(2) R. T. Hanlin, *Bull. Torrey Bot. Club.* 58, 1961, p. 92-103.

(3) E. Boudier et N. Patouillard, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 16, 1900, p. 141-146.

(4) T. Petch, *Trans. Brit. Myc. Soc.*, 22, 1939, p. 257-263.

(5) N. Fries, *Symbolæ botanicæ Upsaliensis*, 3, 1938, 2.1.188.

(6) W. J. Robbins et F. Kavanagh, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 23, 1937, p. 499.

(7) H. L. Barnett et V. G. Lilly, *Mycologia*, 54, 1962, p. 72-77.

(8) J. Nicot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 451-454.

(9) J. Nicot et Cl. Olivry, *Rev. Gén. Bot.*, 68, 1961, p. 672-685.

(10) Cl. Olivry, *Recherches sur le genre* Myrothecium (Diplôme *d'Études supérieures*, 1961, 44 pages).

(*Laboratoire de Cryptogamie de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'activité cytostatique de la 2.3.5-triéthylène-imino-p-benzoquinone sur les racines de Blé caféinées.* Note (*) de M. **Démetre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

Par la synthèse de la 2.3.5-triéthylène-imino-*p*-benzoquinone, appelée également « trenimon », Gauss ([1]) a réussi de mettre à la disposition de la chimiothérapie antitumorale un nouveau médicament du groupe des agents alkylants.

Dans des travaux antérieurs [([2]), ([3])] nous avons montré que certains agents alkylants et la mitomycine C produisent dans les méristèmes radiculaires de Blé caféinés des altérations profondes des figures mitotiques. Ces données nous ont permis de mettre au point une méthode phytobiologique de contrôle de l'activité cytostatique de nombreux agents alkylants employés en thérapeutique anticancéreuse [([4]), ([5]), ([6])].

Précisons brièvement que notre méthode consiste à déterminer la concentration minimale active ou $CM_A$, c'est-à-dire la plus petite quantité du composé alkylant, qui, après la dissolution dans 100 ml de solution millimolaire de caféine, est capable de provoquer l'altération des figures mitotiques des cellules méristématiques des racines de Blé, placées pendant 24 h et à la température de $25^o \pm 1^oC$ dans cette solution. Les lésions biologiques produites doivent se caractériser par l'arrêt des mitoses, la rupture des chromosomes, la formation des ponts ana- et télophasiques et l'apparition des micronoyaux et des noyaux de formes aberrantes.

Rappelons que toutes ces altérations sont identiques à celles qui sont provoquées chez les tissus animaux par les agents alkylants et la mitomycine C administrés sans caféine, ainsi que par les radiations ionisantes ([7]).

Nous avons jugé important de vérifier si notre méthode peut aussi être appliquée au contrôle de l'activité cytostatique du « trenimon », considéré par Linke ([8]) comme le plus puissant cytostatique. Dans ce but, utilisant la technique décrite antérieurement, nous avons suivi les modifications cytostatiques produites par les solutions aqueuses de « trenimon » dans les racines de Blé, en absence et en présence de la caféine. La concentration des solutions en caféine a toujours été constante, c'est-à-dire 0,0212 g %, ce qui correspond à une solution millimolaire.

L'examen microscopique des pointes radiculaires a été fait après leur séjour de 24 h dans chaque solution de « trenimon » à caféine ou sans caféine.

*Résultats.* — *a.* L'influence du « trenimon » en absence de la caféine. Cette substance, à la concentration de 0,5-3,5 μg %, produit une diminution de l'activité caryocinétique. Parmi les figures mitotiques normales (*fig.* 1, *a* et *d*) on observe l'existence d'une très petite quantité d'ana- et télophases présentant des fragments chromosomiques (*fig.* 1, *b* et *c*). L'action mitodépressive du « trenimon », ainsi que le degré d'altération des images caryocinétiques, s'accentuent au fur et à mesure que la concentration augmente.

Aux doses supérieures ce corps devient très toxique.

*b.* Action du « trenimon » en présence de la caféine. A la concentration de 0,5-1,5 μg %, il produit un arrêt des mitoses, dont les unes sont altérées; au contraire, à la dose de 1,5-2,5 μg %, on constate que toutes les figures mitotiques sont modifiées.

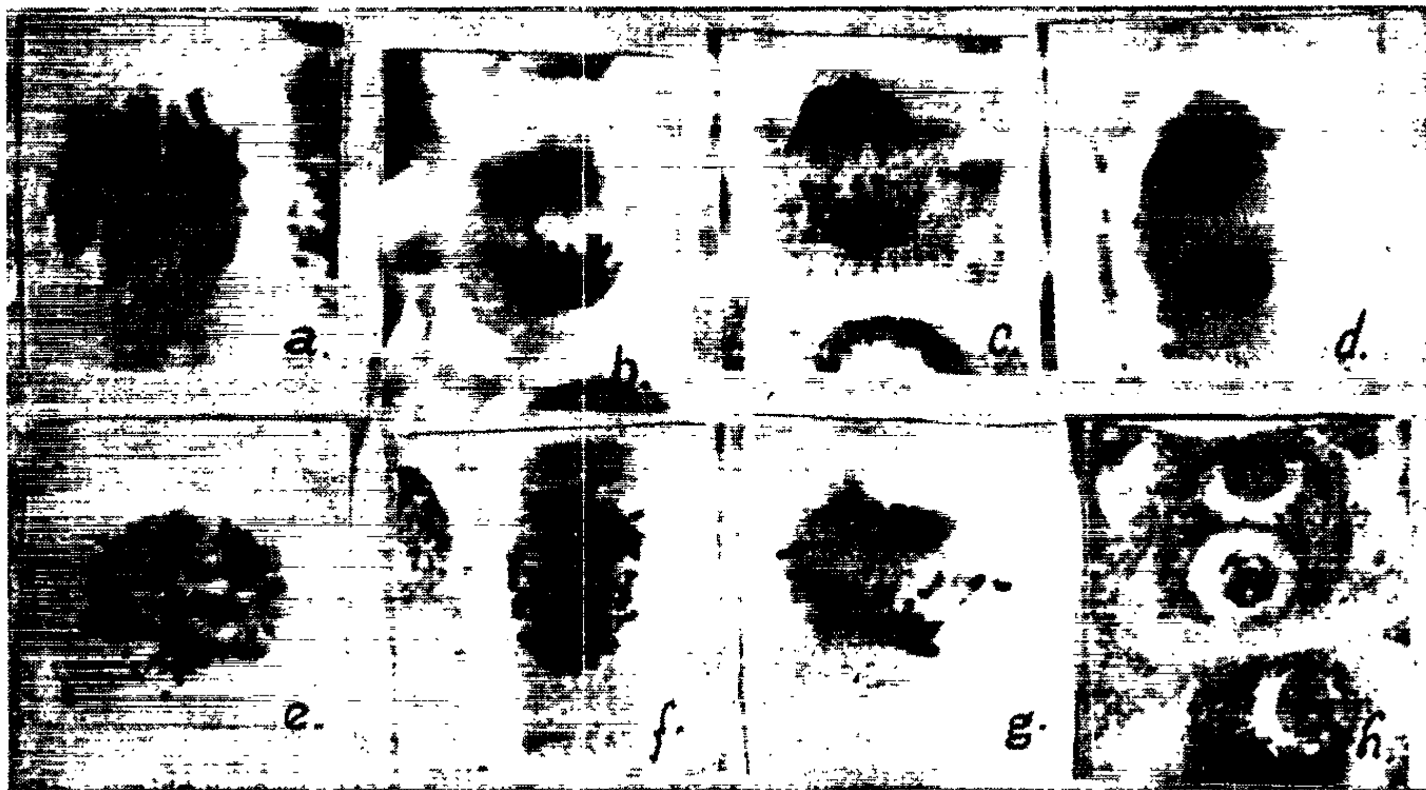



Fig. 1. — Images des mitoses et des nucléoles dans les cellules des méristèmes radiculaires de Blé placés pendant 24 h dans : *a-d*, solution de « trenimon » à la concentration de 1,5-2,5 μg %; *e-h*, solution millimolaire de caféine additionnée de 1,5-2,5 μg % « trenimon ». (Fixation : Navachine; coloration : hématoxyline ferrique.)

Soulignons que le film morphologique des images caryocinétiques altérées se caractérise par les modifications suivantes :

— la rupture des chromosomes qui débute avec la disparition de la membrane nucléaire et dure jusqu'à la télophase; à la fin de la prophase et pendant la métaphase les fragments de chromatides se répartissent en désordre dans tout le corps cellulaire (*fig.* 1, *e*);

— l'apparition des fragments chromosomiques qui se disposent, soit d'une façon acentrique, soit entre les deux groupes de chromosomes (*fig.* 1, *f*); on observe aussi l'apparition des ponts ana- et télophasiques (*fig.* 1, *g*);

— la formation de micronoyaux et des noyaux à formes aberrantes.

Nous considérons la concentration de 1,5-2,5 μg % comme la $CM_A$ admissible du « trenimon ».

Aux concentrations plus fortes, l'action de ce produit est toxique.

Notons que le « trenimon », en absence et en présence de la caféine, provoque, d'ailleurs comme tous les agents alkylants et la mitomycine C, l'augmentation de volume des nucléoles qui deviennent géants. Parfois, on observe, sur des coupes effectuées sur du matériel fixé par le liquide de Navachine et colorées par l'hématoxyline ferrique, que les nucléoles géants présentent des granulations sidérophiles (*fig.* 1, *h*).

Soulignons que le « trenimon » n'influence le fonctionnement du fuseau et du phragmoplaste, ni en présence, ni en absence de la caféine (*fig.* 1, *d*).

Dans une Note antérieure ([4]) nous avons montré que l'élévation de la température sensibilise les méristèmes radiculaires de Blé caféinés à l'action de certains cytostatiques alkylants. Pour vérifier si cette constatation est valable aussi pour le « trenimon », nous avons déterminé à 37°C ([10]) la $CM_A$ de ce produit, en trouvant la valeur d'environ 0,1 μg, ce qui correspond à une dilution de 1 : 1 milliard.

De même, nous avons constaté, toujours sur les méristèmes radiculaires de Blé caféinés, que le « trenimon » à la température de 37°C est à peu près 1 000 fois plus actif que les 2.5-diméthoxy-éthoxy-3.6-diéthylène-imino-*p*-benzoquinone et 2.5-di-*n*-propoxy-3.6-diéthylène-imino-*p*-benzoquinone.

Bierling ([9]), étudiant l'action du « trenimon » sur les cultures des cellules cancéreuses par les procédés de phases de contraste, a constaté que des dilutions de ce corps d'environ 1 : 1 milliard détruisent ces cellules. Le même auteur constate aussi que le « trenimon » est 1 000 fois plus actif que les deux autres dérivés de l'éthylène-imino-*p*-benzoquinone.

Cette augmentation de l'efficacité cytostatique du « trenimon » par rapport aux deux autres dérivés (2.5-diméthoxy-éthoxy-3.6-diéthylène-imino-*p*-benzoquinone et 2.5-di-*n*-propoxy-3.6-diéthylène-imino-*p*-benzoquinone) s'explique certainement par la présence dans sa molécule du troisième groupement éthylène-iminique.

De tous les médicaments alkylants étudiés par nous sur les cellules végétales caféinées, le « trenimon » s'est avéré le plus puissant ainsi que sur les cellules animales cancéreuses.

*En résumé*, les résultats obtenus par nous prouvent qu'il existe un parallélisme de comportement concernant l'activité du « trenimon » sur les cellules des méristèmes radiculaires de Blé caféinés et les cellules animales cancéreuses et qu'il est possible de contrôler par notre méthode phytobiologique l'activité cytostatique de ce produit.

(*) Séance du 22 avril 1963.

([1]) W. GAUSS, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2216.

([2]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1061.

(3) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1665.
(4) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1357.
(5) *Arzneimit.-Forsch.*, 12, 1962, p. 827.
(6) *Farmacia*, Bucarest, 10, 1962, p. 587.
(7) J. MONTREUIL, *Ann. Biol. Clinique*, 18, 1960, p. 239.
(8) A. LINKE, cité par G. DOMAGK, *Münchener med. Wochr.*, 17, 1960, p. 857.
(9) R. BIERLING, cité par A. RAVINA et PH. ELOY, *Presse médicale*, 69, 1961, p. 1338.
(10) Température à laquelle s'effectue la culture des tissus animaux.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av. Sănătescu*, 48,
*Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Élimination progressive de la dormance par le froid et « boulage » sur le tubercule de Crosne du Japon.* Note (*) de M. **Jean Lagarde**, présentée par M. Raoul Combes.

Sur le Crosne du Japon (*Stachys Sieboldi* Miqu.), le « boulage » (formation directe d'un tubercule fils sur le tubercule mère) apparaît comme le premier stade de l'élimination graduelle de la dormance par le froid.

Nous avons déjà signalé ([1]) le type de croissance très différent de la pousse apicale sur les tubercules de Crosne du Japon (*Stachys Sieboldi* Miqu.) récoltés en novembre et en janvier. Tandis que (à 15° et à l'obscurité, par exemple) les derniers donnaient un axe normal à entre-nœuds longs (20-30 mm) et étroits (2-3 mm), les premiers engendraient une pousse à entre-nœuds très courts (5-6 mm maximum), élargis (5-6 mm) et renflés dans leur région médiane, donc de type tubérisé. En novembre, il existe une possibilité de croissance pour le tubercule de Crosne. Mais cette croissance est faible (20-30 mm contre 100-150 mm en janvier, dans les mêmes conditions d'expérimentation), et elle se traduit par un « boulage », c'est-à-dire la formation directe d'un tubercule fils sur le tubercule mère.

Dans la Note précitée, nous avions émis l'idée que le froid pouvait être le facteur naturel qui, entre novembre et janvier, permettait de passer d'un type de croissance tubérisé à une croissance normale.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons appliqué des périodes de froid (5° à l'obscurité) de plus en plus longues (8, 16, 23, 31 et 45 jours) à des tubercules de Crosne récoltés le 13 novembre et placés dans de la vermiculite humide.

Après le traitement par le froid, les tubercules ont été transférés à 13-15° (toujours à l'obscurité). La période de développement à 13-15° a été d'autant plus réduite, pour une série déterminée, que le traitement par le froid a été plus long.

Notre expérimentation nous a permis de mettre en évidence une élimination graduelle de la dormance, sous l'effet de périodes de froid (5°) de durée croissante :

1° La longueur moyenne de la pousse apicale augmente progressivement avec la durée du séjour à 5°. Le tableau I suivant montre cette progression à la date du 5 mars, soit après 113 jours d'expérimentation.

On notera, en particulier, l'ampleur de la stimulation pour la série ayant subi 45 jours de froid, dont le temps de développement à 13-15° a cependant été réduit de 113 à 68 jours.

2° Les séries ayant subi un maximum de 16 jours de froid ont des pousses tubérisées (64 sur 64 tubercules). Celles qui ont subi un minimum de 31 jours de froid ont des pousses normales (42 sur 43 tubercules). La série ayant subi 23 jours de froid a un comportement intermédiaire : pour 16 tubercules,

TABLEAU I.

| Durée du traitement à 5° (jours). | Durée du développement à 13-15° (jours). | Longueur moyenne de la pousse apicale au 5 mars (mm). |
|---|---|---|
| 0 | 113 | 26,7 |
| 8 | 105 | 36,8 |
| 16 | 97 | 41,5 |
| 23 | 90 | 80,7 |
| 31 | 82 | 143,8 |
| 45 | 68 | 163,7 |

on enregistre 4 pousses entièrement tubérisées et 12 pousses partiellement tubérisées. On entend par pousse entièrement tubérisée une pousse dont tous les entre-nœuds présentent un renflement médian; par pousse partiellement tubérisée une pousse dont certains entre-nœuds seulement possèdent un renflement médian; par pousse normale une pousse dont aucun entre-nœud n'est renflé.

*Ainsi, le boulage apparaît comme une étape de l'élimination de la dormance par le froid.*

3° L'ensemble des observations qui précèdent montrent une stimulation de la croissance par la prolongation du traitement à 5°, aussi bien pour les séries « tubérisées » (quand on passe de 0 à 16 jours) que pour les séries « normales » (quand on passe de 31 à 45 jours). Le nombre des entre-nœuds variant peu, c'est leur élongation qui est progressivement favorisée par la basse température initiale.

Les entre-nœuds de la série placée directement à 13-15° mesurent rarement plus de 2 mm. Après un traitement de 8 à 16 jours de froid, un certain nombre d'entre eux atteignent 5 mm.

Voici un tableau comparatif de la longueur moyenne des entre-nœuds (numérotés à partir de la base de la pousse) dans les séries ayant subi respectivement 31 et 45 jours à 5° (la pousse est de type normal) :

| | 31 jours à 5° (mm). | 45 jours à 5° (mm). |
|---|---|---|
| Entre-nœud n° 3 | 12,84 | 16,5 |
| » n° 4 | 11,6 | 20,6 |
| » n° 5 | 13,38 | 17,07 |
| » n° 6 | 16,63 | 22,93 |
| » n° 7 | 21,84 | 20,56 |

La taille moyenne des entre-nœuds de même niveau (du 3ᵉ au 6ᵉ) est supérieure dans la série qui a subi 45 jours de froid à celle de la série qui en a subi seulement 31.

4° La largeur des entre-nœuds s'atténue au contraire avec la prolongation du traitement à 5°, passant de 4-7 mm pour 0-16 jours (pousses tubérisées) à 1,5-2,5 mm pour 31-45 jours.

L'application de périodes croissantes de froid (5° pendant 11, 25 et 40 jours) à des crosnes récoltés le 13 décembre a permis de confirmer l'essentiel des résultats obtenus en novembre.

Les crosnes de décembre, placés directement à 13-15°, montrent une très grande hétérogénéité de comportement. Par exemple, dans une série de 19 tubercules, on a enregistré : une pousse entièrement tubérisée, 11 pousses partiellement tubérisées, 7 pousses normales.

Après 11 jours de froid, on note : 17 pousses normales pour 19 tubercules, et 36 sur 36 après 25-40 jours.

Le 5 mars, la longueur moyenne de la pousse s'élève de 122,2 mm pour les témoins à 148 et 143,3 mm pour respectivement : 11 et 25 jours à 5°, bien que la période de développement à 13-15° ait été ramenée de 83 jours à 72 et 58 jours.

A l'intérieur des séries, la croissance devient plus homogène, l'écart entre longueur maximale et longueur minimale étant progressivement réduit sous l'effet du froid : 50-190 mm (témoins), 90-190 mm (11 jours à 5°), 120-180 mm (25 jours à 5°), 110-160 mm (40 jours à 5°).

L'élongation des entre-nœuds est de plus en plus stimulée par la basse température. Nous n'en donnerons qu'un exemple : le seul traitement à 40 jours de froid permet d'obtenir une dimension minimale de 30 mm pour au moins un entre-nœud sur la totalité des tubercules (19 sur 19); pour un traitement plus court, la proportion est de 2 sur 43.

*Conclusion.* — Le froid (température de 5°) élimine progressivement la dormance du tubercule de Crosne du Japon, ce qui se traduit par une stimulation également progressive de la croissance de la pousse apicale. Cette stimulation correspond essentiellement à une plus grande rapidité d'élongation des entre-nœuds.

Des périodes de froid relativement brèves conduisent au développement d'une pousse tubérisée. Des périodes plus longues facilitent, sur certaines pousses, l'apparition d'entre-nœuds normaux, généralement assez courts. Puis, toute trace de tubérisation disparaît, la croissance étant alors devenue entièrement « normale ». La prolongation du traitement favorise cependant l'allongement de la pousse herbacée (et des entre-nœuds).

Le « boulage » apparaît donc, sur le tubercule de Crosne du Japon, comme le premier stade de l'élimination graduelle de la dormance par le froid. Il est l'expression d'une dormance partielle.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(¹) J. LAGARDE, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 108, nos 7-8, 1961, p. 272.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ZOOLOGIE. — *L'infraciliature d'*Isotricha prostoma *Stein, Cilié Trichostome de la panse des Ruminants.* Note (*) de M. **Jean Grain**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'espèce *Isotricha prostoma* a été décrite par Gruby et Delafond ([1]), par Stein ([2]) qui lui donna son nom, par Schuberg ([3]), et enfin par Campbell ([4]). Elle fut signalée à maintes reprises comme hôte de la panse des Ruminants (Bœuf et Mouton), et elle a donné lieu à des interprétations divergentes sur son orientation. Alors que chez *Isotricha intestinalis* le vestibule buccal s'ouvre vers le quart postérieur de la cellule, chez *I. prostoma* il occupe une de ses extrémités, tenue pour apicale par les uns, pour antapicale par les autres et par nous-mêmes.

Le Cilié est de forme allongée; il mesure de 150 à 220 μ de longueur, sur 70 à 120 μ de largeur. Le corps est aplati dorso-ventralement; la face ventrale présente une concavité assez accentuée, et la face dorsale, plane, est parfois légèrement concave en son milieu. L'extrémité antérieure est plus effilée que l'extrémité postérieure qui porte le vestibule buccal.

La nage du Cilié est hélicoïdale, la bouche étant toujours tournée vers l'arrière lors d'une locomotion libre. Lorsque *I. prostoma* rencontre un obstacle, il est capable de le contourner en se déformant, ou de faire marche arrière, pour repartir ensuite normalement. La nage paraît ainsi très souple.

La cellule, allongée, se contracte fortement lors de la fixation, et il semble alors que ce phénomène soit nettement plus marqué sur la moitié antérieure du corps, où sont distribuées des fibres transversales. D'autres fibres, formant le caryophore, sont reliées soit au vestibule buccal, soit à la strate fibrillaire ectoendoplasmique. Le micronoyau est logé dans une encoche du macronoyau, lequel est plus allongé que chez *I. intestinalis*, sensiblement parallèle au grand axe du corps, et légèrement courbe.

Les imprégnations à l'argent mettent en évidence les pores des vacuoles contractiles, qui sont disposées tout autour de la cellule en six à huit rangées longitudinales, d'une à trois vacuoles dont le nombre et la disposition sont variables d'un individu à l'autre, bien qu'elles soient toujours situées dans la moitié postérieure du corps.

La face dorsale compte une centaine de cinéties longitudinales parallèles entre elles, certaines bipolaires, les autres s'interrompant à mesure que le corps se rétrécit aux extrémités.

Les stries ciliaires de la face ventrale sont également au nombre d'une centaine. Elles convergent vers une ligne de suture préorale (S, *fig.* 1), très nette dans la partie antérieure, et dont on retrouve l'extrémité postérieure immédiatement au-dessus de l'ouverture vestibulaire (S', *fig.* 1 et 2), alors que dans la partie moyenne, les cinéties droites et gauches sont

parallèles. A l'avant de la cellule et sur le côté droit, se trouve, le plus souvent, une bande longitudinale de désorganisation des cinéties, de 40 μ de longueur, et occupant la largeur de trois ou quatre stries ciliaires,

*Isotricha prostoma.*

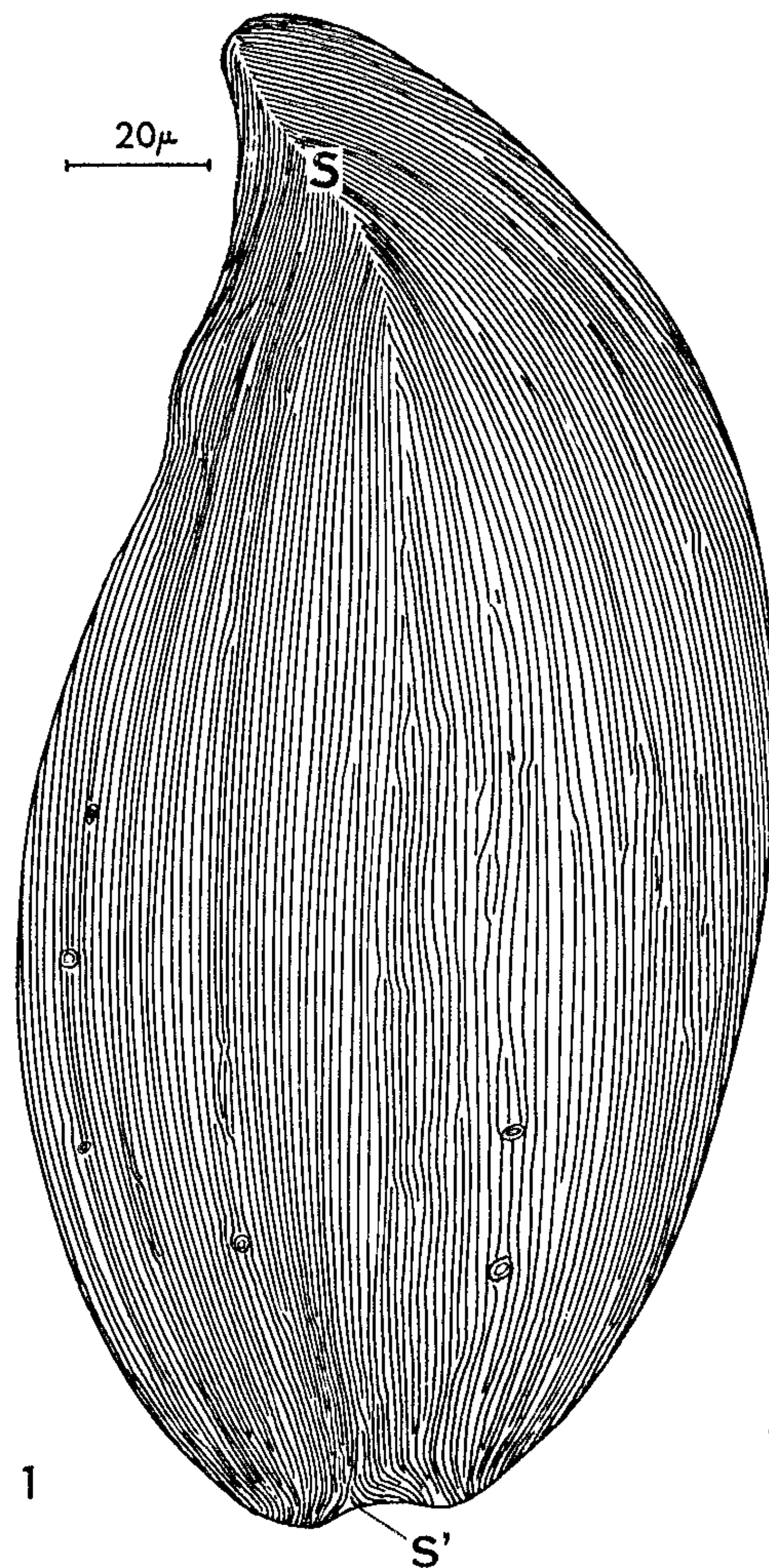



Fig. 1. — Infraciliature de la face ventrale.

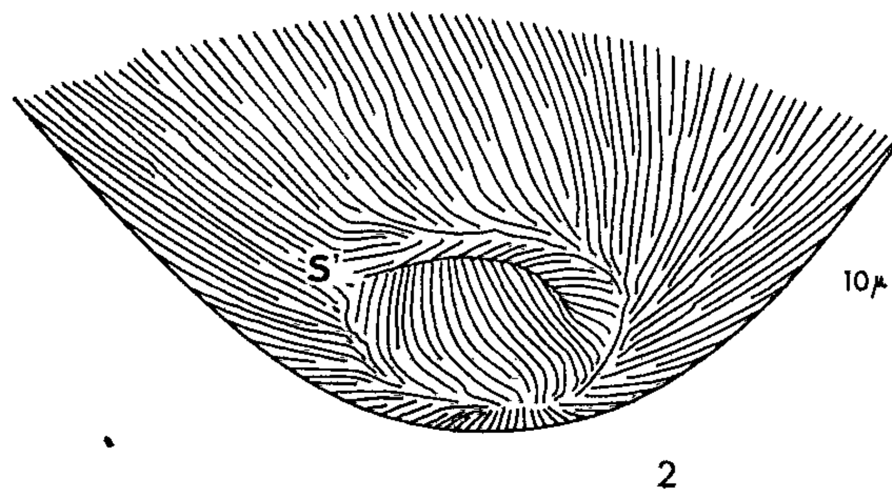



Fig. 2. — Vue ventro-latérale gauche de l'extrémité postérieure, avec l'ouverture du vestibule buccal.

dénommée « crête anale » par les auteurs, mais dont le rôle est loin d'être mis en évidence.

Le vestibule buccal (*fig.* 3), légèrement déporté sur la face ventrale et sur la gauche, a la forme d'un cornet dont la pointe s'incurve vers la face

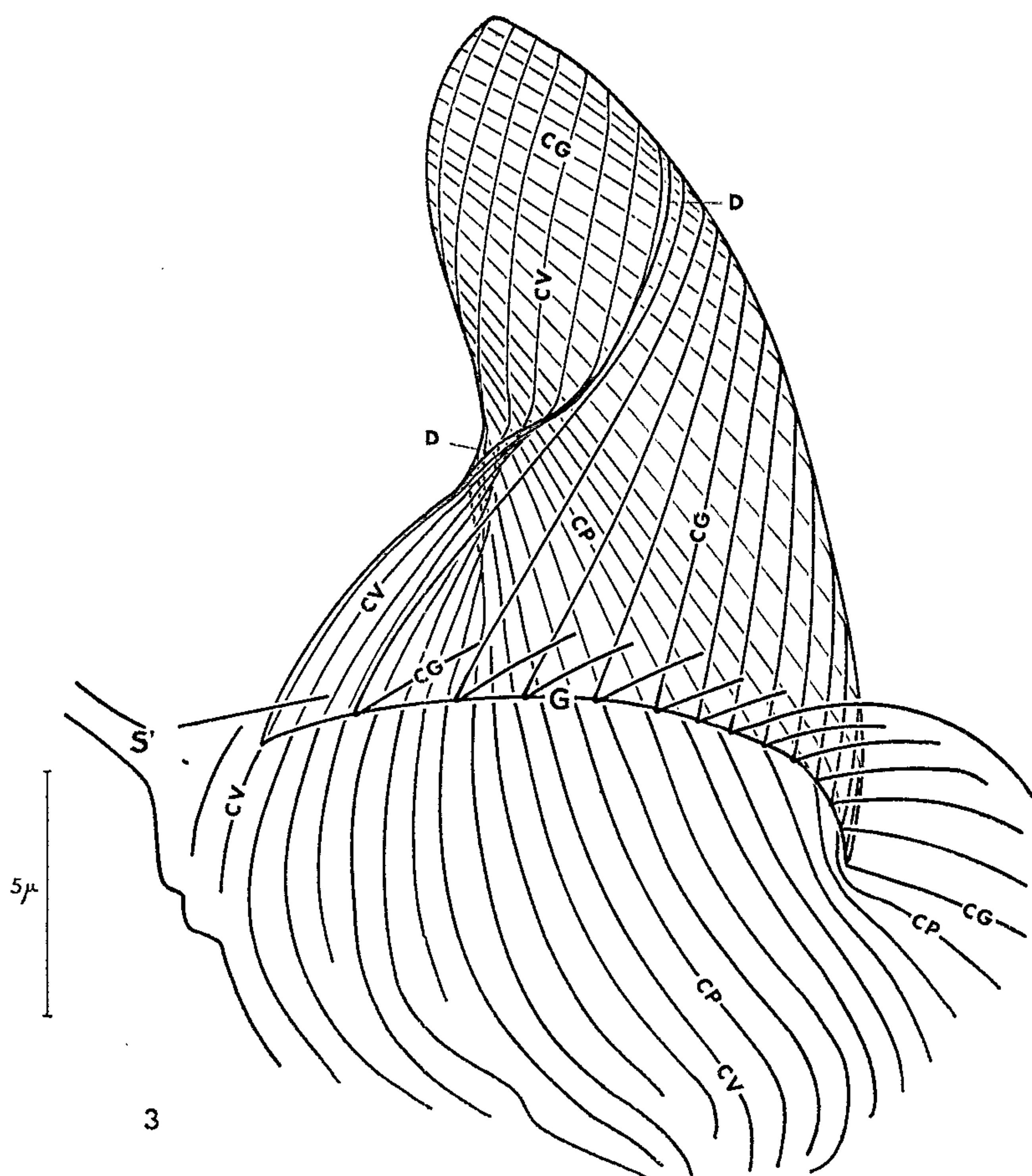



Fig. 3. — Cinéties tapissant le vestibule buccal représenté à la figure 2.

ventrale du Cilié; il est totalement garni de cinéties spiralées. Les unes (CP) partant du pôle antapical (où l'on ne distingue pas de cytoprocte), tapissent la paroi dorsale et une partie de la paroi latérale droite du vestibulum. Les cinéties gauches (CG) naissent perpendiculairement aux stries voisines et se recourbent autour d'une lèvre gauche (G), pour former la ciliature de la paroi latérale gauche du cornet, puis elles butent sur la paroi dorsale et garnissent ensuite le reste de la paroi latérale droite, au fond du vestibule. Les cinéties (CV) ventrales et latérales droites forment un faisceau garnissant la partie postérieure de la paroi ventrale du vestibule, puis elles s'infléchissent pour se recourber autour d'une lèvre droite (D) profonde, et se retrouvent sur la partie antérieure de la paroi gauche du vestibulum.

Cette situation antapicale de la bouche soulève un problème particulier de morphogenèse buccale. Lors de la division, les cinéties de la face dorsale se coupent vers le milieu de la cellule dans un plan perpendiculaire au grand axe du corps. Mais, sur la face ventrale, la ligne de rupture des stries ciliaires s'infléchit vers l'arrière, pour venir circonscrire l'ouverture vestibulaire. Ce faisant, elle délimite une étroite bande ventrale sous-équatoriale qui, avec le vestibule buccal ancien, appartiendra au proter.

Des mouvements morphogénétiques importants se produisent ensuite et aboutissent à une remise en place de la bouche du proter, concomittante avec la formation de la ligne de suture préorale de l'opisthe.

La topographie de l'infraciliature nous permet d'évoquer celle d'*I. intestinalis* (5), chez qui la bouche est latéro-postérieure, et aussi de maintenir la séparation entre les deux espèces. La connaissance de l'infraciliature d'*I. intestinalis* permet, d'autre part, une interprétation vraisemblable de la topographie du cinétome d'*I. prostoma* et de l'orientation de la cellule. Il est, en effet, logique de penser que, dans le genre *Isotricha*, la spéciation s'est réalisée au cours d'une évolution consistant en un recul progressif de la bouche jusqu'au pôle antapical, recul provoquant ainsi une disparition du cytoprocte et un allongement de la ligne de suture préorale, donc, un parallélisme apparent des cinéties convergentes de la face ventrale. L'application à *I. prostoma* de la règle de desmodexie, ainsi que les données que nous possédons sur la division du Cilié, vérifient d'ailleurs l'orientation que nous adoptons, et viennent à l'appui de notre hypothèse.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) GRUBY et DELAFOND, *Comptes rendus*, 17, 1843, p. 859.

(2) STEIN, *Lotos*, 9, 1859, p. 57.

(3) SCHUBERG, *Zool. Jahrb.*, 3, 1888, p. 365.

(4) CAMPBELL, *Arch. f. Prot.*, 66, 1929, p. 331.

(5) GRAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2221.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Formation et développement du muscle gastrocnémien des Anoures en présence d'une innervation anormale.* Note (*) de Mlle **Françoise Izoard**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une patte, dont l'ébauche précoce a été déplacée, est innervée uniquement par un nerf crânien. Cette innervation étrangère permet aux fibres musculaires d'acquérir une structure typique et d'atteindre un volume normal, mais le nombre des fibres d'un muscle déterminé est inférieur à la normale. A partir du stade où un membre témoin deviendrait mobile et fonctionnel, les fibres musculaires dégénèrent en grand nombre.

Nous avons étudié la formation et le développement de la musculature en présence d'une innervation anormale. Nos recherches ont porté sur deux Anoures : *Rana dalmatina* Bonaparte et *Discoglossus pictus* Otth. Le muscle choisi est le gastrocnémien.

Le principe de l'opération est simple. Il est actuellement bien connu qu'un territoire quelconque exerce une attraction sur les axones issus des neuroblastes les plus voisins. Une patte, transplantée en position convenable, attirera donc à elle le ou les nerfs étrangers passant à proximité. Dans cette intention, nous avons enlevé le bourgeon de membre gauche et l'avons greffé, sur le même têtard, dans la cavité oculaire, à la place de l'œil.

L'opération est effectuée à des stades s'échelonnant entre celui où la longueur du bourgeon de patte est double de sa largeur et le stade palette. Nous conservons au membre son orientation originelle et pouvons toujours le comparer à la patte droite laissée en place.

A. Développement des membres greffés a la place de l'œil. — Dans tous les cas, le développement se poursuit et aboutit à une patte d'apparence normale avec ses segments caractéristiques (cuisse, jambe, pied), mais qui reste paralysée et insensible. Le membre greffé passe par les mêmes stades que le membre témoin, avec toutefois un retard de 3 à 4 jours environ. Il reste toujours plus petit dans son ensemble et devient anormalement mince à la fin du développement. Ce dernier aspect est particulièrement accentué chez la Grenouille.

B. Développement de la musculature dans les membres greffés a la place de l'œil. — Tous les muscles sont présents, à leur place normale, dans le membre postérieur de l'un et l'autre des Anoures étudiés, et il y a une certaine innervation.

Avant de pousser plus avant cette étude, rappelons brièvement quelle est l'innervation normale de la jambe. Outre des branches collatérales peu importantes, le nerf sciatique se bifurque, au sortir de la cuisse, en deux troncs :

— le nerf péronier, qui longe le muscle de même nom et se continue dans le pied;

— le rameau tibial, se divisant lui-même en nerf cutané, nerf tibial profond (qui passe au centre du muscle tibial postérieur) et nerf tibial superficiel. Ces deux derniers nerfs se réunissent d'ailleurs au niveau du tendon d'Achille avant d'entrer dans le pied.

La patte greffée dans l'œil est innervée par des rameaux de nerfs crâniens (nerfs des muscles moteurs de l'œil et branche ophtalmique profonde du trijumeau), pénétrant dans la cuisse en un nerf unique qui prend la place du nerf sciatique. Mais dans la jambe — où se trouve le muscle gastrocnémien, objet de nos recherches — le trajet suivi par les nerfs étrangers diffère avec l'espèce étudiée : *Rana dalmatina* ou *Discoglossus pictus*.

1° *Rana dalmatina*. — Chez la Grenouille, l'innervation de la jambe dans les membres greffés à la place de l'œil est très réduite : elle comprend seulement un nerf analogue au nerf tibial cutané, qui se dirige vers la peau. Le résultat est identique à celui obtenu dans un autre type d'opération (1) : la musculature ne reçoit aucune innervation.

Par suite d'une diminution du nombre des fibres musculaires et, pour chacune de ces fibres, du nombre des myofibrilles constituantes, le muscle gastrocnémien reste grêle, tandis que sa longueur est à peu près celle du muscle témoin. Cet aspect s'accentue au cours du développement.

Puis, à partir du stade où un têtard non opéré utiliserait ses pattes pour nager, les fibres musculaires s'histolysent et la musculature commence à s'atrophier. Finalement, à la métamorphose, le muscle se présente comme un complexe assez serré de fibres musculaires en dégénérescence et de fibres normales, typiquement striées, mais anormalement minces (leur diamètre est seulement la moitié de celui d'une fibre normale). Le type de dégénérescence à peu près exclusivement rencontré est la dégénérescence par *enroulement* : la fibre musculaire se casse et s'enroule sur elle-même, donnant de petits paquets de morceaux encore striés et des amas sidérophiles.

2° *Discoglossus pictus*. — Chez le Discoglosse, au contraire, le trajet suivi par les nerfs étrangers est voisin de celui des nerfs normaux de la patte. Dans tous les cas étudiés, on observe la présence de rameaux analogues au nerf péronier et au nerf tibial profond. Mais le calibre de ces nerfs est très réduit : leur diamètre, en effet, atteint à peine la moitié ou le tiers, parfois même le quart de celui des témoins. Dans 50 % des cas, on note un nerf supplémentaire qui prend la place du nerf tibial superficiel. Sauf exception, aucun nerf ne suit le trajet du nerf tibial cutané.

Il nous a paru intéressant d'étudier les effets d'une telle innervation, anormale tant par sa qualité (origine des nerfs) que par sa quantité (diminution du nombre et du calibre de ces nerfs), sur la formation et le développement de la musculature.

A tous les stades, les muscles restent fluets parce qu'ils sont composés (comme cela a été étudié pour le gastrocnémien) de fibres musculaires

moins nombreuses que dans un muscle témoin. Il faut noter, cependant, que cette réduction de la musculature est moins importante que dans les pattes privées de nerfs. Chacune des fibres musculaires a une structure typiquement striée et atteint des dimensions identiques à la normale.

Puis, à partir du moment où — chez un têtard témoin — le membre deviendrait mobile et fonctionnel, commence la dégénérescence. Elle débute dans la partie centrale et moyenne du muscle, puis le gagne tout entier, mais on trouve toujours des fibres musculaires intactes entre les fibres dégénérées. La dégénérescence se fait suivant les deux modes rencontrés dans les pattes de discoglosses qui se développent en l'absence de nerfs : par *enroulement* et par *rétraction* (1). Le premier a été décrit plus haut. Dans le deuxième, la fibre musculaire se casse en un point et se rétracte, entraînant avec elle, les noyaux musculaires et les fibrilles histolysées.

Les observations qui ont été faites sur les pattes des Anoures greffées à la place de l'œil permettent de tirer quelques conclusions.

1° L'innervation normale n'est pas nécessaire au développement des segments caractéristiques ni des muscles typiques du membre; mais elle est indispensable pour que la structure normale des fibres musculaires se maintienne et que l'état fonctionnel soit atteint.

2° Une innervation d'origine étrangère a, par rapport à un manque d'innervation, un effet positif : elle permet, en effet, l'acquisition d'une taille normale des fibres, ce qui entraîne une augmentation du diamètre du muscle et par conséquent du membre tout entier.

(*) Séance du 22 avril 1963.
(1) F. IZOARD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3759.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Manomètre respiratoire différentiel à enregistrement continu.* Note (*) de MM. **Marcel Avargues, Jacques Lafuma** et **Jean Claude Perrier** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

Sur le principe d'un appareil mis au point par l'un de nous [2], nous avons réalisé un manomètre permettant la mesure et l'enregistrement continus de la consommation d'oxygène chez la Souris.

*Description générale.* — Le principe de l'appareillage (*fig.* 1) repose sur la détection, en manométrie différentielle, de la dépression provoquée dans une enceinte de mesure par la consommation d'oxygène et la fixation du gaz carbonique rejeté par l'animal.

Le détecteur commande la compensation de la variation de pression. Cette compensation est assurée par le mouvement du piston d'une seringue annexée à la chambre de mesure. Le déplacement du piston est enregistré électriquement, ce qui assure l'inscription continue de la consommation d'oxygène ainsi que sa mesure absolue.

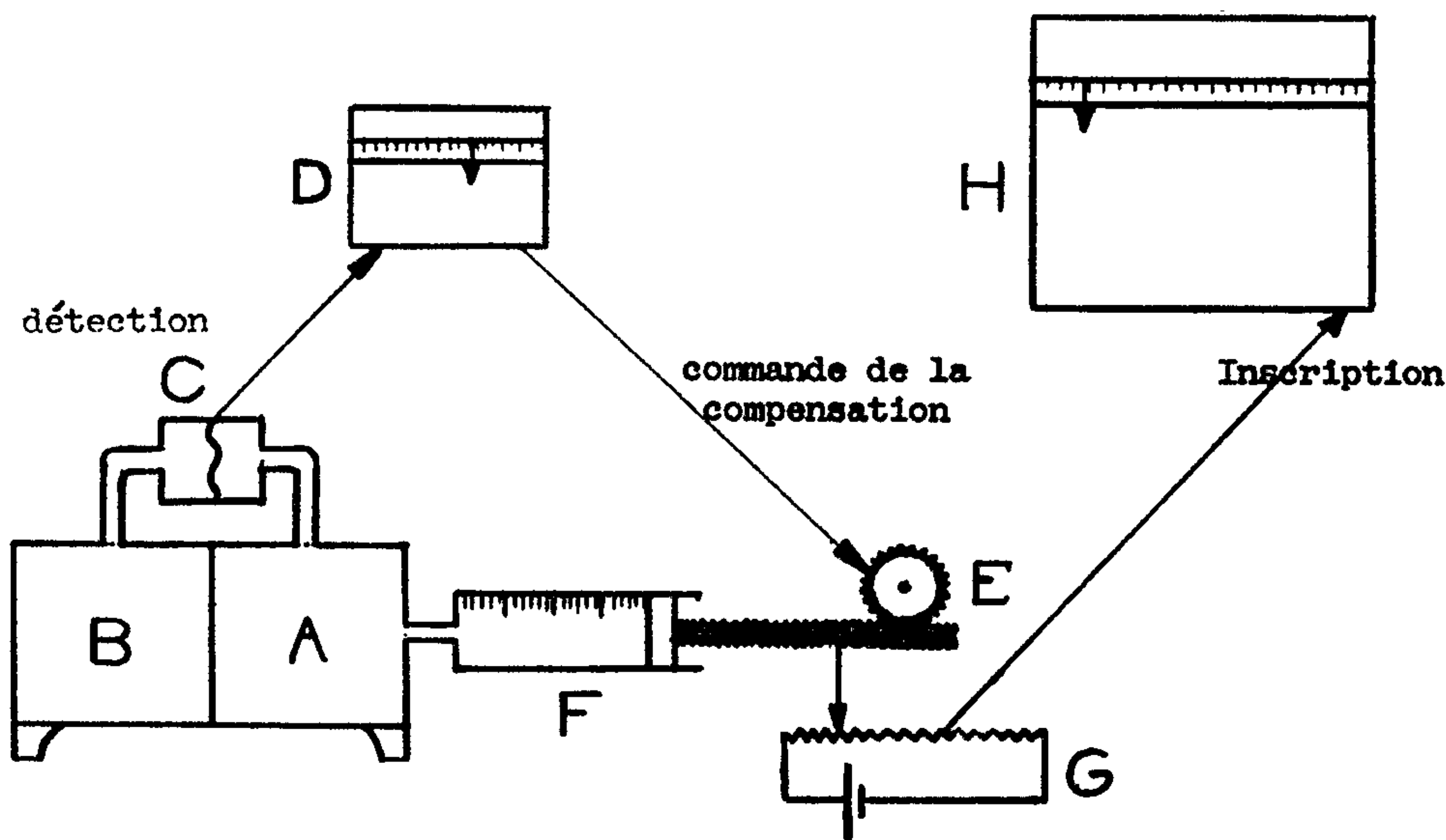



Fig. 1.

A, enceinte de mesure; B, enceinte-témoin; C, détecteur; D, enregistreur à contact inverseur; E, moteur d'entraînement du piston; F, seringue; G, potentiomètre; H, enregisteur.

*Chambre de mesure.* — L'appareil comprend deux enceintes identiques accolées (*fig.* 2, *a*) réalisées en « plexiglass » de 1 mm et mesurant 15 cm d'arête. L'une reçoit l'animal immobilisé dans une boîte de contention, l'autre sert de compartiment témoin. Les deux enceintes comprennent un tiroir à chaux sodée. Ce système clos différentiel élimine l'influence éventuelle des variations de la pression atmosphérique sur les volumes

gazeux. Un panneau amovible assure la fermeture des chambres, un joint torique réalisant l'étanchéité. Deux robinets R, R' (*fig.* 2) permettent de mettre les enceintes en communication avec l'atmosphère.

*Détection.* — Les diminutions de pression consécutives à l'absorption d'oxygène par l'animal et à la fixation du gaz carbonique rejeté sont détectées par un manomètre différentiel pour très faibles pressions (manomètre A. C. B. type 603 H) et transmises à un enregistreur (enregistreur M. E. C. I. type MIN 20 mV) comportant un contact inverseur (*fig.* 2, *b*, *b'*).

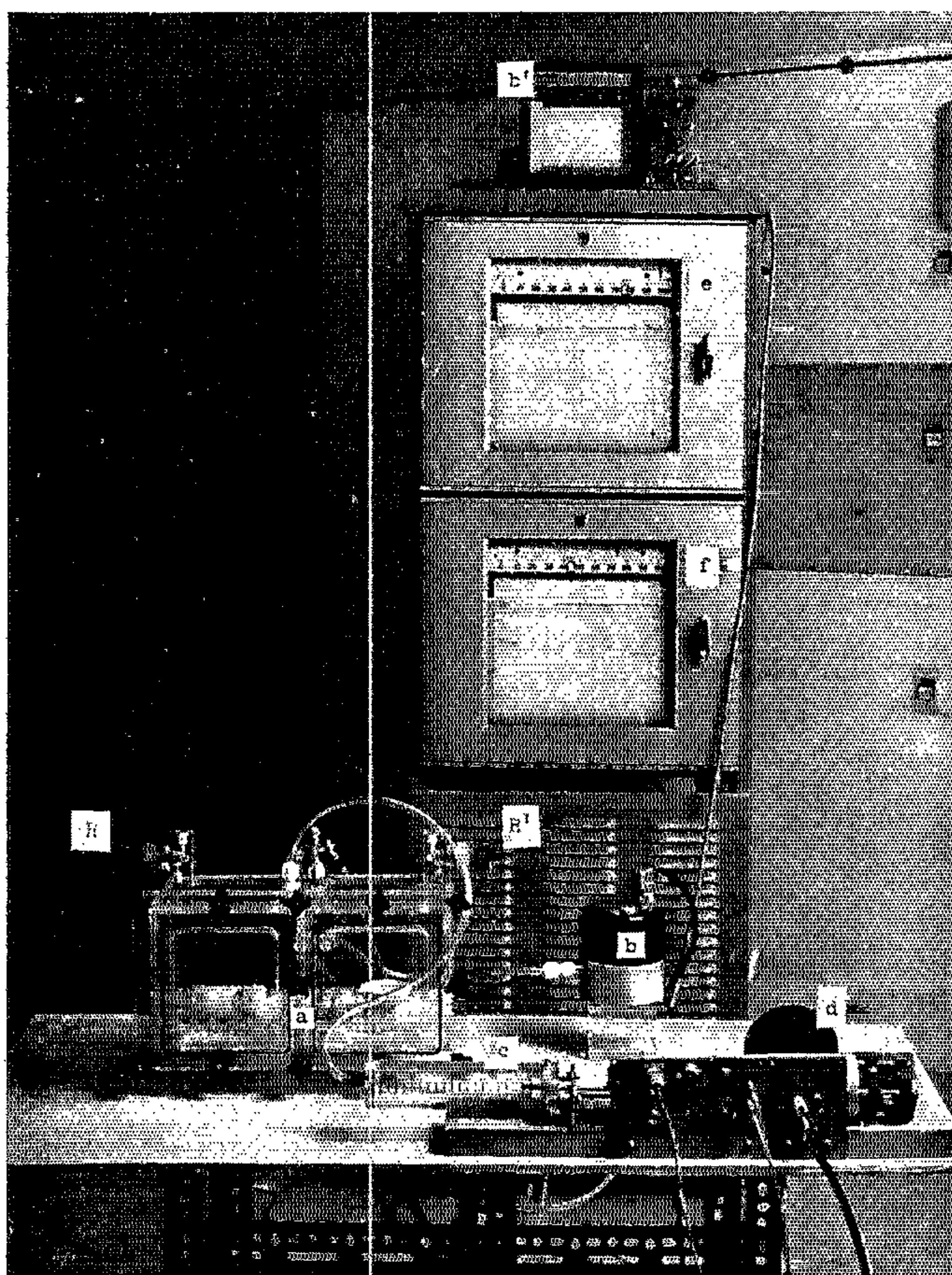



Fig. 2.

*Compensation de la dépression.* — A l'enceinte active est annexée une seringue (*fig.* 2, *c*) de 200 ml dont le piston est entraîné par un montage mécanique à vis sans fin mû par un moteur synchrone tournant à 10 t/mn (marque S.A.P.M.I., type 700, à double sens de rotation).

Toute variation de pression dans l'enceinte active enclenche, par le relais de l'enregistreur à contact inverseur, le moteur d'entraînement du piston dans le sens assurant la compensation.

Les variations de pression étant sans cesse corrigées, il est dès lors possible, ainsi que nous l'avons fait, d'utiliser un manomètre différentiel de très grande sensibilité.

Dans les conditions techniques que nous avons retenues, la sensibilité différentielle de l'ensemble de détection est inférieure à $10^{-4}$, la consommation de 0,25 ml d'oxygène entraînant la compensation.

*Enregistrement et mesure de la consommation respiratoire.* — Le mouvement du piston de la seringue est solidaire d'un potentiomètre de précision (*fig.* 2, *d*) alimenté par une pile au mercure de 1,5 V, convertissant les variations de volumes successives dans l'enceinte active en variations de tension électrique. Celles-ci sont enregistrées sur un enregistreur (appareil Philips type PR 2210 A/21) (*fig.* 2, *e*).

La consommation d'oxygène est ainsi traduite par une courbe à peu près linéaire du fait de la contention de l'animal qui régularise le métabolisme et dont la pente exprime de manière continue l'intensité respiratoire de l'animal. La consommation d'oxygène en valeur absolue peut être lue directement, à tout moment, sur l'échelle de l'enregistreur.

*Contrôle thermique.* — Deux thermistances incorporées aux enceintes permettent d'enregistrer [3] (appareil Philips type PR 2210 A/21) (*fig.* 2, *f*) les différences de température établies entre les deux compartiments du fait de la présence de l'animal dans l'un d'eux. La mesure réelle n'est enclenchée, par fermeture des robinets R et R', que lorsque l'équilibre thermique est atteint, après 10 mn environ.

L'influence de la température sur les volumes gazeux se trouve de ce fait abolie.

L'appareillage décrit ci-dessus permet l'étude, sous enregistrement continu, des effets sur la consommation d'oxygène de tout facteur intercurrent [4].

Aucune correction de température ou de pression n'est à faire sur la mesure des volumes gazeux. Par adaptation du volume des enceintes et de la capacité de la seringue, de la vitesse du moteur et de la sensibilité de la détection, l'utilisation de l'appareil peut être généralisée à toute mesure d'activité respiratoire, sur tout matériel vivant, comme à celle de tout phénomène biologique pouvant être converti en une variation de pression dans l'enceinte de mesure.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) Commissariat à l'Énergie atomique, C. E. N., Fontenay-aux-Roses, Département de la Protection sanitaire, Chef du Département : Dr H. Jammet.

(2) M. Avargues, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 11, 1960, p. 2052-2054.

(3) Cet enregistreur peut être remplacé par un simple galvanomètre, la stabilisation de la différence de température entre les deux enceintes pouvant être observée directement sur l'échelle.

(4) Nous utilisons nous-mêmes cet appareillage pour l'étude des effets de l'irradiation sur l'activité respiratoire de la Souris.

PHYSIOLOGIE. — *Cellules neurosécrétrices chez* Lampyris noctiluca *L.* (*Insecte Coléoptère Malacoderme*). Note (*) de Mlle **Jacqueline Naisse**, transmise par M. Paul Brien.

Dans la *pars intercerebralis* de *Lampyris noctiluca* existent trois types de cellules neurosécrétrices caractérisées par des grains de taille et de structure bien déterminées. Le cycle sécrétoire de ces cellules a été étudié.

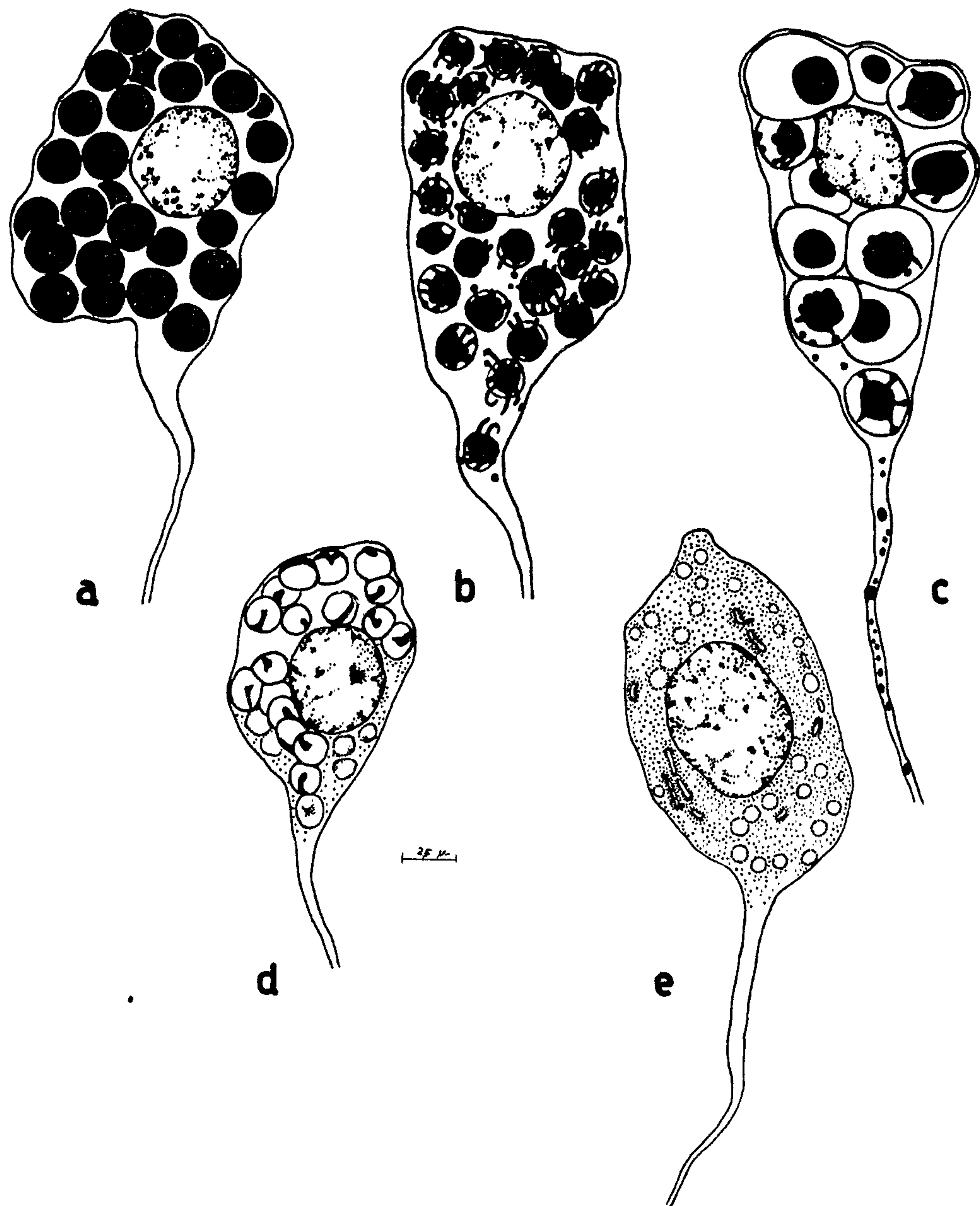
Les cellules neurosécrétrices chez *Lampyris noctiluca* se répartissent, en deux amas d'une dizaine de cellules, symétriquement de part et d'autre du plan sagittal de la *pars intercerebralis*. Elles se distribuent selon trois types cellulaires dont la sécrétion, colorable par les colorants habituels de la neurosécrétion et notamment par le bleu Alcian après oxydation permenganique, se présente sous forme de grains réguliers de dimension caractéristique du type cellulaire. Ce sont les cellules que nous avons appelées cellules à « petits grains », cellules à « moyens grains » et cellules à « gros grains ».

Les cellules à « gros grains », plus ou moins piriformes, à cytoplasme clair, contiennent des grains de neurosécrétion de 2,4 $\mu$ (*fig. a*). Chaque grain est une vésicule à membrane bien individualisée remplie de neurosécrétat. Au moment de la décharge, le produit vésiculaire se résout en de nombreux grains plus petits de taille variable qui traversent la membrane vésiculaire et gagnent l'axone le long duquel ils sont éliminés. A ce moment la membrane vésiculaire devient bien apparente et se distend considérablement (*fig. b-c*). Au cours de l'élimination du neurosécrétat, les vésicules deviennent plus claires, se vident complètement et se réduisent (*fig. d*). Au stade de repos cellulaire, les parois vésiculaires s'estompent, ce qui donne au cytoplasme un aspect vacuolisé, les vacuoles étant cependant bien individualisées (*fig. e*). Au sein du cytoplasme apparaissent également des vésicules golgiennes.

Les cellules à « moyens grains » se comportent de la même manière que les cellules à « gros grains ». Mais les vésicules élaborées ont un diamètre de 1,5 $\mu$. Le produit de neurosécrétion intravésiculaire se décharge sous la forme de petits grains réguliers glissant le long de l'axone. La vésicule ne montre, pendant ce temps, aucune transformation si ce n'est une réduction de taille.

Lorsque les cellules à « moyens grains » et à « gros grains » entrent à nouveau en activité, la neurosécrétion réapparaît au sein des vésicules restantes et des vésicules golgiennes qui se sont accrues. La membrane vésiculaire répond positivement aux techniques de Mann-Kopsch et de Kolatchev, au même titre que les vésicules golgiennes. Ces membranes vésiculaires pourraient être une formation golgienne intervenant dans

l'élaboration du produit de neurosécrétion. De tels processus ont été observés au microscope électronique par différents auteurs, notamment par Scharrer (1961) ([1]) et de Robertis (1962) ([2]) dans les cellules neurosécrétrices du ganglion supraœsophagien du ver de terre.




Schémas de cellules neurosécrétrices à « gros grains », à différents stades du cycle sécrétoire : *a*, cellule remplie de neurosécrétion; *b*, *c*, *d*, cellules à des stades successifs d'élimination de la neurosécrétion; *e*, cellule au repos.

Les cellules à « petits grains », piriformes et plus allongées, se chargent de grains dont le diamètre ne dépassent pas 0,8 μ. Ces grains s'écoulent tels quels le long de l'axone. Le cytoplasme de ces cellules est très dense

et rempli de vésicules golgiennes au contact desquelles s'élabore la neurosécrétion.

Le produit de neurosécrétion de ces trois types cellulaires est acheminé dans un endroit du neuropile où il stationne quelque temps avant d'être collecté par les nerfs cardiaques et conduit aux corps cardiaques. Là, il s'accumule à la périphérie de l'organe avant de passer dans le courant sanguin.

Toutes ces cellules neurosécrétrices contiennent de l'acide ribonucléique diffus dans l'ensemble du cytoplasme. La neurosécrétion sous la forme de petits, moyens et gros grains répond aux tests des protéines, et en particulier les moyens et gros grains semblent contenir des protéines à groupements sulfhydriles.

Les cellules à « moyens grains » et à « gros grains » sont actives depuis la naissance et leur cycle sécrétoire est en rapport avec le cycle de mues. Les cellules à « petits grains » se manifestent à partir de la différentiation sexuelle (Naisse, 1962) (3).

(*) Séance du 1er avril 1963.

(1) E. Scharrer et S. Brown, *Z. Zellf.*, 54, 1961, p. 530-540.

(2) A. Pellegrino de Iraldi et E. de Robertis, *Firth International Congress for electron microscopy*, Academic Press-Inc., 1962.

(3) J. Naisse, *J. gen. comp. endocr.*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie et de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bruxelles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la synthèse de thyroxine par condensation de la 3 : 5-di-iodotyrosine et de l'acide 4-hydroxy-3 : 5-di-iodophénylpyruvique.* Note (*) de MM. **Serge Lissitzky** et **Claude Cheftel**, présentée par M. Jean Roche.

Des conditions sont décrites dans lesquelles le rendement de la condensation de la 3 : 5-di-iodotyrosine et du 4-hydroxy-3 : 5 -di-iodophénylpyruvate en thyroxine avoisine 50 %. Le rendement dépend étroitement du pH et de l'intensité de l'oxygénation du milieu. Il est optimal pour un rapport DPP/DIT = 3. Contrairement aux observations précédentes, $H_2O_2$ est inhibiteur de la réaction.

Le rendement élevé (20 à 30 %) en L-thyroxine ($T_4$) formée par condensation de la 3 : 5-di-iodo-L-tyrosine (DIT) avec le 4-hydroxy-3 : 5-di-iodophénylpyruvate (DPP) [(1), (2)] donne à cette réaction un double intérêt, comme modèle pour la biosynthèse des hormones thyroïdiennes et pour la préparation de thyroxine marquée en diverses positions (3).

Les travaux précédents indiquent que la réaction est activée par les peroxydes [(1), (2)] et inhibée par certains goitrogènes et réducteurs (3). L'action activatrice des peroxydes paraît en contradiction avec le fait que tous les systèmes générateurs de radicaux $OH^{\cdot}$ sont des agents très actifs de la dégradation de $T_4$ (4).

La présente Note montre que, dans des conditions expérimentales aérobies bien définies, le rendement en thyroxine peut être porté à un taux voisin de 50 % et que l'addition de peroxydes inhibe alors la réaction.

Une série d'essais a été réalisée dans les conditions de Shiba et Cahnmann (2) en tampon borate 0,2 M, pH 7,6, en présence de $Na_2SO_4$, avec agitation du milieu sous oxygénation continue, addition du DPP en solution dans le *n*-butanol et de trois gouttes de $H_2O_2$ à 30 % pour un volume final de 3 ml environ.

Les nouvelles conditions permettant un rendement maximal en thyroxine sont les suivantes : 8,3 mg de DIT contenant 5 µC de DIT marquée par $^{131}I$ sont dissous dans 5 ml de tampon borate 0,2 M, pH 7,6 et placés dans le tube d'un pH-Stat (Radiometer) où plongent les électrodes, une arrivée d'oxygène et la baguette agitatrice. Un dispositif permet l'affusion lente de la solution de DPP (46 mg) dans l'éthanol absolu (2,8 ml) (45 mn). Le pH est maintenu constant par addition automatique de NaOH 1 N pendant toute la durée de l'expérience qui est poursuivie 90 mn après la fin de l'addition de DPP et à la pénombre ou à l'obscurité.

L'analyse du milieu est réalisée par chromatographie sur papier [*n*-butanol—acide acétique—eau (78 : 5 : 17) contenant $Na_2S_2O_3$ 0,3 % et tertioamylol saturé de $NH_4OH$ 2 N], mesure de la radioactivité avec un compteur Geiger-Müller à fenêtre muni d'un dispositif automatique enregistreur et planimétrie de la surface des pics au-dessus de la ligne de base.

L'identification de $T_4$ a été réalisée par chromatographie sur papier bidimensionnelle dans ces deux solvants ou par rétention réversible sur Séphadex G-25 ([5]) suivie de chromatographie de l'éluat. La 3.5-di-iodo-tyrosine marquée par $^{131}I$ a été obtenue selon la méthode décrite précédemment ([6]). DPP provenait de Chemed (Odonton, Md, U. S. A.), FMN et DPN de Sigma (Saint-Louis, Miss., U. S. A.).

Le tableau I rapporte les résultats obtenus dans les conditions décrites par Shiba et Cahnmann ([2]) pour un rapport DPP/DIT = 5,5. Ils montrent que le rendement en $T_4$ est diminué par l'addition de $H_2O_2$, le FMN et le DPN jouant un rôle protecteur vis-à-vis du peroxyde.

TABLEAU I.

*Influence de* $H_2O_2$, DPN *et* FMN *sur la formation de thyroxine par condensation de* DIT *et* DPP *selon Shiba et Cahnmann* ([2]).

| Composés ajoutés. | Thyroxine formée (%). |
|---|---|
| – | 29 |
| $H_2O_2$ (*) | 7 |
| $H_2O_2$ (*) + DPN $1.10^{-3}$ M | 13 |
| DPN $1.10^{-3}$ M | 29 |
| FMN $1,25.10^{-3}$ M + $Mn^{2+}$ $0,19.10^{-3}$ M | 26 |

(*) Trois gouttes $H_2O_2$ à 30 %.

Le milieu d'incubation contenait DIT (3 mg et 2 μC DIT marquée par $^{131}I$) dissoute dans un tampon borate 0,2 M, pH 7,6 (1,72 ml) auxquels ont été ajoutés (*voir* texte) 16,4 mg de DPP (DPP/DIT = 5,5) en solution dans le *n*-butanol (1 ml).

Le tableau II montre que, dans des conditions d'oxygénation vigoureuse, sous agitation, à pH constant (7,6) et à la pénombre sans addition de $H_2O_2$, le rendement en $T_4$ est élevé et atteint en moyenne 40 %. Dans ces conditions, l'addition de DPN ou de FMN est sans effet. Par contre, au-dessous d'un rapport DPP/DIT = 3, le rendement est fortement diminué ainsi que lorsque le pH varie, indiquant un optimum pour 7,6.

Si l'oxygénation du milieu est éliminée et l'agitation réduite, le rendement en $T_4$ diminue (18 % au lieu de 40 %). L'addition de DPN ou de FMN ne modifie pas le rendement, alors que celle d'un système générateur de $H_2O_2$ (glucose-glucose oxydase) le diminue (10 %) et que celle de $H_2O_2$ l'inhibe presque complètement (1 à 2 %) (tableau III).

Au cours de ces expériences, il a été confirmé, par dégradation photochimique aérobie en présence de FMN ([7]), que le cycle porteur de la chaîne alanine de la thyroxine formée provenait bien de DIT.

*Discussion et conclusions.* — La synthèse de thyroxine par condensation de DPP et de DIT nécessite un milieu fortement oxygéné, mais, contrairement aux observations précédentes [([1]), ([2])], $H_2O_2$ ou les systèmes qui la forment sont des inhibiteurs de la réaction. En présence de peroxyde d'hydrogène, l'addition au milieu de substances peroxydables telles que DPN augmente le rendement en thyroxine en la protégeant, au fur

TABLEAU II.

*Influence de divers facteurs sur la formation de thyroxine par condensation de* DIT *et* DPP *dans les conditions décrites dans cette Note.*

| Rapport DPP/DIT. | DPN (M). | Autres conditions expérimentales. | Thyroxine formée (%). |
|---|---|---|---|
| 5,5 .................. | – | – | 37-45 |
| 5,5 .................. | $1.10^{-5}$ à $1.10^{-3}$ | – | 37-42 |
| 3 .................. | $1.10^{-3}$ | – | 36 |
| 1 .................. | $1.10^{-3}$ | – | 18 |
| 5,5 .................. | $1.10^{-3}$ | pH 8,9 (Tris-HCl 0,2 M) | 13 |
| 5,5 .................. | $1.10^{-3}$ | pH 6,1 (Phosphates 0,2 M) | 7 |
| 5,5 .................. | – | Agitation faible, pas d'oxygénation | 18 |

8,3 mg DIT contenant DIT marquée par $^{131}I$ (5 μC) dans 5 ml tampon de borate 0,2 M, pH 7,6 auxquels on ajoute, sous oxygénation et agitation énergiques, la quantité de DPP en solution dans l'éthanol absolu (2,8 ml) nécessaire pour obtenir le rapport DPP/DIT indiqué.

TABLEAU III.

*Influence de* $H_2O_2$ *sur la formation de thyroxine par condensation de* DIT *et* DPP *sans barbotage d'oxygène.*

| Composés ajoutés. | Thyroxine formée (%). |
|---|---|
| – | 18 |
| DPN $1.10^{-3}$ M ou FMN $1.10^{-3}$ M + $Mn^{2+}$ 0,19.$10^{-3}$ M ............ | 23 |
| Glucose (22 mg) + glucose-oxydase (125 μg) .................... | 10 |
| $H_2O_2$ à 30 % (0,2 ml) ...................................... | 1 |

Mêmes conditions expérimentales que dans les expériences décrites dans le tableau II, mais *sans barbotage d'oxygène* et avec agitation faible. DPP/DIT = 5,5.

et à mesure de sa formation, de l'action dégradante des radicaux $OH^{\cdot}$ ou en évitant une action inhibitrice directe éventuelle de la réaction par dégradation du DPP, hypothèse en accord avec la nécessité d'un excès de DPP pour obtenir un rendement maximal. Le pH optimal de 7,6 (1) pour la réaction est confirmé.

(*) Séance du 22 avril 1963.

(1) R. I. MELTZER et R. J. STANABACK, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1977.
(2) T. SHIBA et H. J. CAHNMANN, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1773.
(3) C. YIP et S. J. KLEBANOFF, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 931.
(4) S. LISSITZKY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1187.
(5) S. LISSITZKY, J. BISMUTH et M. ROLLAND, *Clin. Chim. Acta*, 7, 1962, p. 183.
(6) S. LISSITZKY et M. ROQUES, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 536.
(7) S. LISSITZKY, M. T. BENEVENT et M. ROQUES, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 407.

(*Laboratoire de Biochimie médicale, Faculté de Médecine, boulevard d'Alès, Marseille.*)

PSYCHOPHARMACOLOGIE. — *Effet de l'amphétamine sur une réaction conditionnée d'évitement au cours d'un exercice prolongé.* Note (*) de MM. **Daniel Bovet** et **Luigi Amorico**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude du comportement du Rat soumis à une succession de cycles de conditionnement d'évitement met en évidence un effet de l'amphétamine qui se traduit par une reprise des performances altérées à la suite d'un exercice prolongé.

La répétition prolongée du même exercice provoque, selon le concept développé par Pavlov (1927) dans le cas du sommeil, une diminution progressive de la proportion des réponses conditionnées, ce qui peut être interprété comme une forme d'inhibition conditionnée intrinsèque.

En utilisant une technique récemment mise au point de programmation et d'enregistrement des réponses inconditionnées (UR) et conditionnées (CR) du rat placé dans une cage bipartite de Warner [1], nous nous sommes proposé l'étude des modalités de la détérioration des performances au cours d'un exercice répété.

Selon un schéma que nous avons déjà décrit, les rats préalablement conditionnés sont soumis à une succession de cycles de stimulation d'une durée de 30 s; le stimulus conditionné (lumineux) précède de 5 s le stimulus inconditionné (choc électrique de 1,5 mA dans la grille formant le fond de la cage), et prend fin au moment du déplacement de l'animal de l'un à l'autre des compartiments. L'expérience est poursuivie pendant 6 jours consécutifs sans autre interruption qu'un arrêt de 40 mn au cours duquel l'animal a la faculté de s'alimenter librement.

Les performances fournies sont exprimées par les proportions des réponses motrices globales (UR + CR %), et des seules réponses conditionnées (CR %) par rapport au nombre des cycles de conditionnement (au total 2 800 par jour).

Les résultats obtenus mettent en évidence en premier lieu la grande résistance du Rat soumis à une série ininterrompue de cycles de conditionnement d'évitement (tableau I).

Considérant le pourcentage des seules réponses conditionnées dans un groupe de huit animaux on constate que le niveau des performances, très élevé pendant les premières heures de l'essai (81,9 %) ne s'abaisse que faiblement pendant la période qui s'étend entre la 6$^e$ et la 12$^e$ heure (76,5 %) et de la 12$^e$ à la 18$^e$ heure (66,7 %). A la suite de cette première phase d'activité normale succède à partir du 3$^e$ et jusqu'au 5$^e$ ou 6$^e$ jour une seconde phase au cours de laquelle le niveau de l'activité conditionnée s'établit entre 10 et 15 %, tandis que la fréquence des réponses inconditionnées demeure en moyenne supérieure à 70 %.

Une perte temporaire du conditionnement correspondant à l'absence de réactions conditionnées (CR) au cours de 10 cycles consécutifs, n'apparaît

TABLEAU I.

*Activité moyenne des* 24 h *et activité au cours des périodes de* 50 mn *précédant et suivant immédiatement le repos de* 40 mn.

Réponses en pour-cent par rapport au nombre des cycles de conditionnement. Moyenne de huit animaux.

| | Jours. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Activité globale (UR + CR) : | | | | | |
| Moyenne des 24 h | 100,0 | 93,4 | 90,5 | 82,7 | 69,5[a] |
| Immédiatement avant le repos | 99,9 | 95,6 | 99,0 | 98,0 | 100,0[b] |
| » après » | 100,0 | 99,2 | 96,6 | 81,5 | 91,5 |
| Activité conditionnée (CR) : | | | | | |
| Moyenne des 24 h | 67,9 | 25,9[c] | 14,6[e] | 12,0[g] | 12,0[i] |
| Immédiatement avant le repos | 48,4 | 24,6 | 30,4[f] | 33,1[h] | 32,8[j] |
| » après » | 63,9 | 50,8[d] | 22,6 | 20,5 | 26,8[k] |

*t* de Student (méthode des couples), pour *a-b*, *c-d*, *e-f*, *g-h*, *i-j* : $p < 0{,}01$ ; pour *i-k* : $p < 0{,}05$.

TABLEAU II.

*Effet de l'amphétamine* (1 mg/kg s. c. chaque jour) *sur l'activité globale* (UR + CR) *et sur l'activité conditionnée* (CR) *au cours d'un exercice prolongé.*

Réponses en pour-cent par rapport au nombre des cycles de conditionnement. Moyenne de cinq animaux. Les valeurs témoins ont été relevées au cours d'une période s'étendant entre la 100e et la 50e minute précédant l'injection; les données concernant l'effet de l'amphétamine, entre la 50e et la 100e minute après l'injection.

| | Jours. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | V. |
| Activité globale (UR + CR) : | | | | | |
| Avant amphétamine | 100,0 | 100,0 | 94,8 | 73,6 | 42,6 |
| Après » | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Activité conditionnée (CR) : | | | | | |
| Avant amphétamine | 74,0 | 24,4[a] | 19,6[a] | 10,0[a] | 6,0[a] |
| Après » | 86,8 | 92,4[b] | 93,0[b] | 90,2[b] | 90,0[b] |

*t* de Student (méthode des couples), pour *a-b* : $p < 0{,}01$.

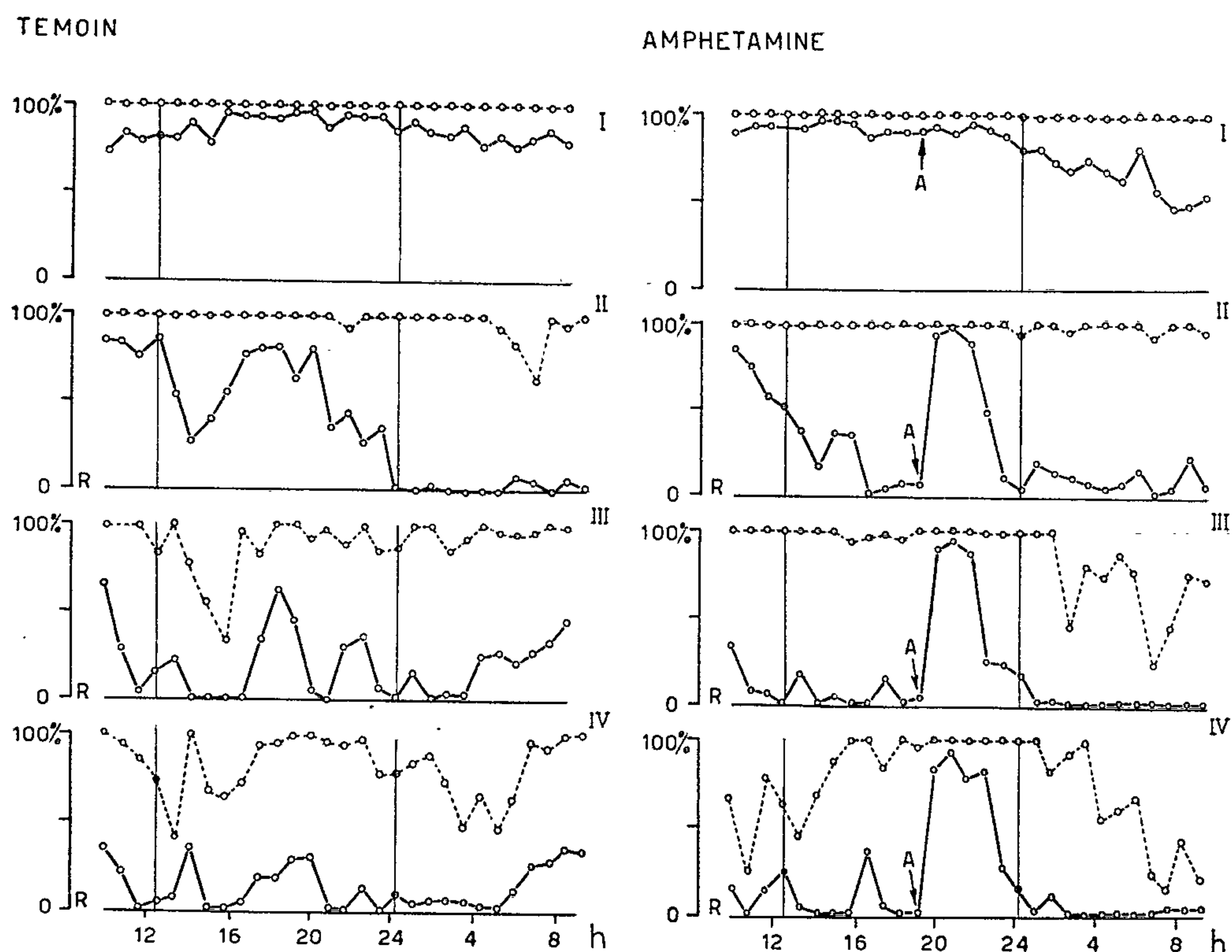
qu'après 16 h d'un exercice ininterrompu; tandis qu'un critère analogue correspondant à l'absence de l'ensemble de réactions motrices (UR + CR) pendant 5 mn consécutives, n'est atteint qu'au cours de la 36e heure.

Aucun signe caractéristique d'un rythme nyctéméral n'a été relevé au cours de la période de déconditionnement.

L'effet de la brève période d'arrêt au cours de laquelle l'animal a chaque jour la faculté de s'alimenter se traduit par une amélioration transitoire des performances au cours de la période immédiatement successive. L'accroissement du nombre des réponses conditionnées, par rapport à la moyenne des performances journalières, significatif au cours du 2e jour

(repos survenant à la 36e ou 48e heure de l'essai), apparaît moins caractérisé par la suite.

Par ailleurs, il a été constaté que les performances réalisées pendant les 50 minutes qui précèdent immédiatement le repas atteignent également au cours des jours III, IV et V de l'essai un niveau supérieur (200 et 270 %) à la moyenne des réponses relevées pendant l'ensemble de la journée. Un tel résultat peut être rapproché des observations qui ont mis en évidence un accroissement de l'activité au cours de la période qui précède le moment du repas, chez le Rat normal [2].




Ensemble des réponses motrices (CR + UR, o....o)
et des réponses conditionnées (CR, o——o) au cours d'un exercice prolongé.
Les tracés correspondent aux performances individuelles de deux rats, pendant les quatre premiers jours de l'essai (I-IV), l'épreuve n'étant interrompue chaque jour que par une période de repos (R) de 40 mn.
*à gauche* : témoin; *à droite* : amphétamine (A), 1 mg/kg s. c.

L'intérêt du test proposé nous a incités à réaliser des essais pharmacologiques, qui ont permis de reconnaître en particulier la reprise, à la suite de l'administration d'amphétamine, des performances altérées par un exercice prolongé.

En comparant les performances fournies par l'animal avant et après l'administration d'amphétamine, on constate que l'effet du médicament, loin de s'atténuer augmente régulièrement au cours des épreuves succes-

sives. La fréquence des réponses conditionnées s'accroît de 17 % le 1er jour, de 274 % le 2e jour et de 1400 % le 6e jour de l'essai (tableau II).

L'écart qui est significatif à partir du 2e jour en ce qui concerne les réponses conditionnées, n'est significatif que le 5e jour seulement en ce qui concerne le comportement moteur (UR + CR).

Si l'on envisage la répercussion d'une injection sur l'ensemble des performances réalisées au cours de l'essai quotidien on constate que les animaux traités par l'amphétamine présentent une activité conditionnée (CR) supérieure (38,6 % contre 28,5 %) à celle des témoins alors que leur activité globale (UR + CR) est légèrement inférieure.

Il apparaît en conclusion que les données rapportées permettent de reconnaître, chez le Rat soumis à un exercice prolongé, l'existence d'une altération des performances conditionnées qui précède nettement la diminution de l'activité motrice globale. La reprise rapide d'une activité normale sous l'effet de différents facteurs extra- ou intrinsèques (administration d'amphétamine, attente de la période d'alimentation) permet d'attribuer à une chute du niveau de vigilance la formation d'une inhibition limitée aux seules réactions conditionnées.

(*) Séance du 17 avril 1963.

(1) D. Bovet, G. L. Gatti et M. Frank, *Sc. Repts. Ist. sup. Sanità*, 1, 1961, p. 127; D. Bovet, F. Bovet-Nitti, G. Bignami et O. Orsingher, in *Perspectives in Biology*, C. F. Cori, V. G. Boglia, L. F. Leloir and S. Ochoa (édit.), Elsevier Publ., Amsterdam, 1962.

(2) C. P. Richter, *Comp. Psychol. Monogr.*, 1, n° 2, 1922; L. S. Reid et F. W. Finger, *J. Comp. Psychol.*, 48, 1955, p. 110.

(*Service de Chimie thérapeutique, Istituto Superiore di Sanità, Roma.*)